www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

16e JAARGANG No. 7, blz. 189-216 JULI 1954

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUCTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

REDACTIE: NATUURKUNDIG LABORATORIUM DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN

FERROXDURE II EN III, ANISOTROPE PERMANENT MAGNETISCHE MATERIALEN

door A. L. STUIJTS, G. W. RATHENAU *) en G. H. WEBER. 621.318.124:538.246.2

Een maat voor de qualiteit van permanent magnetische materialen is het product $(BH)_{max}$, dwz. de maximale waarde van het product van de inductie B en de veldsterkte H op de demagnetisatiekromme. Bij het hier reeds eerder besproken Ferroxdure, een keramisch materiaal voor permanente magneten, worden $(BH)_{max}$-waarden tot ongeveer 7200 J/m³ [0,9·10⁶ gauss Oe] bereikt. In dit artikel wordt nu besproken hoe het mogelijk is een anisotroop type Ferroxdure te vervaardigen waarvoor het product $(BH)_{max}$ ongeveer 25 500 J/m³ [3,2·10⁶ gauss Oe] bedraagt, een waarde die vergelijkbaar is met die van moderne magneetstalen.

Karakteristieke eigenschappen van Ferroxdure

In een vroegere publicatie zijn enige kenmerkende eigenschappen van Ferroxdure, een groep van nieuwe keramische permanent magnetische materialen, uitvoerig beschreven [1]). Het zg. Ferroxdure I, dat nu in grote hoeveelheden vervaardigd wordt, bevat als magnetisch essentiële phase de verbinding $BaFe_{12}O_{19}$. De kristalstructuur van deze verbinding is hexagonaal, met de zuurstofionen in een dichte stapeling. Enkele van de zuurstofplaatsen zijn bezet door Ba^{2+}-ionen; de Fe^{3+}-ionen worden aangetroffen op vijf niet aequivalente roosterplaatsen in de holten tussen de zuurstofionen.

De verzadigingsmagnetisatie van de verbinding $BaFe_{12}O_{19}$ is klein in vergelijking met die van ijzer: extrapolatie tot het absolute nulpunt levert $J_0 = 0{,}66$ Wb/m² [$4\pi J_0 = 6600$ gauss] [2]), tegen 2,18 Wb/m² [21 800 gauss] voor ijzer; bij kamertemperatuur bedraagt J_s 0,475 Wb/m² [$4\pi J_s = 4750$ gauss], tegen 2,15 Wb/m² [21 500 gauss] voor ijzer. Deze lage waarde van de verzadiging en bovendien het verloop van de paramagnetische susceptibiliteit als functie van de temperatuur wijzen erop dat de magnetisatie veroorzaakt wordt door een ongecompenseerd antiferromagnetisme, een zg. ferrimagnetisme [3]). Hoewel het magnetische moment van ieder Fe^{3+}-ion in deze uit ionen opgebouwde verbinding ruim tweemaal zo groot is als het moment per ijzeratoom in het metaal, blijft slechts 1/3 gedeelte van het totale moment der Fe^{3+}-ionen over, doordat de overige momenten door hun onderling antiparallelle orientering elkaar compenseren. Bovendien is de magnetisatie nog extra klein vergeleken bij die van ijzer, door de grote verdunning met diamagnetische zuurstofionen.

De grote coërcitiefkracht welke Ferroxdure vertoont, blijkt veroorzaakt te worden door een grote magnetische anisotropie, die in hoofdzaak een kristalanisotropie is. Een Ferroxdure-kristal bezit nl. één richting van gemakkelijke magnetisatie (voorkeursrichting) parallel aan de hexagonale as, en er is een sterk magnetisch veld nodig om de magnetisatie uit deze voorkeursrichting weg te draaien. Deze grote kristalanisotropie, gecombineerd met de relatief kleine verzadigingsmagnetisatie, verleent Ferroxdure zijn magnetische hardheid. Door de kleine verzadigingsmagnetisatie is het koppel

$$M = J_s H \sin\varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

*) Thans hoogleraar aan de Universiteit van Amsterdam; voordien verbonden aan het Philips-laboratorium te Eindhoven.

[1]) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter en G. W. van Oosterhout, Ferroxdure, een groep nieuwe materialen voor permanente magneten, Philips techn. T. **14**, 33-48, 1952.

[2]) De in dit artikel gebruikte eenheden zijn gerationaliseerde Giorgi-eenheden (zie bijv. Philips techn. T. **10**, 55, 79, 1948 en **14**, 33, 1952). Gemakshalve worden tussen vierkante haken tevens de formules en getalwaarden in ongerationaliseerde cgs-eenheden (Gauss-eenheden) gegeven.

[3]) Zie het in [1]) aangehaalde artikel.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

waarmee een magnetisch veld dat een hoek ε met de voorkeursrichting insluit, de magnetisatie uit de voorkeursrichting kan wegdraaien, relatief klein, terwijl het koppel

$$M = K \sin 2\Theta \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

dat de magnetisatie aan de voorkeursrichting bindt, groot is (K is de anisotropieconstante, Θ is de hoek tussen de richting van de magnetisatie en de voorkeursrichting). Indien alléén dit rotatieproces optreedt, dan berekent men voor de coërcitiefkracht van een materiaal met de voorkeursrichting van de samenstellende deeltjes willekeurig verdeeld:

$$_JH_c = 0{,}96\, K/J_s \, .$$

Voor Ferroxdure vindt men bij kamertemperatuur $K = 3{,}1 \cdot 10^5$ J/m³ [$3{,}1 \cdot 10^6$ erg/cm³] en $J_s = 0{,}475$ Wb/m² [$4\pi J_s = 4750$ gauss], dus men berekent $\mu_0 {}_JH_c = 0{,}79$ Wb/m² [$_JH_c = 7900$ Oe]. Bij Ferroxdure I wordt in werkelijkheid een waarde bereikt van ca. 0,3 Wb/m² [3000 Oe], hetgeen er op wijst, dat de veel gemakkelijker verlopende Bloch-wandverschuivingen een rol spelen. Nu kunnen in deeltjes kleiner dan de zg. kritische diameter geen Bloch-wanden meer gevormd worden. Deze kritische diameter bedraagt hier ca. 1 μ; zij is veel groter dan die van ijzer en cobalt, weer ten gevolge van de grote kristalanisotropie en de relatief kleine verzadigingsmagnetisatie. Het komt dus geheel aan op een juist uitgevoerd sinterproces, om een dicht materiaal te krijgen waarvan de samenstellende deeltjes kleiner zijn dan deze kritische diameter. In de practijk zullen in het gesinterde product toch altijd nog grotere deeltjes voorkomen, die, door de mogelijkheid van Bloch-wandvorming en Bloch-wandverschuiving, aanleiding geven tot een vermindering van de coërcitiefkracht.

Voor de karakterisering van een permanente magneet gebruikt men vaak het product $(BH)_{max}$, d.i. de maximale waarde van het product van de inductie B en het veld H op de demagnetisatiekromme. Het volume van het materiaal dat nodig is om een bepaalde veldsterkte in een bepaalde luchtspleet in stand te houden, is, globaal gesproken, omgekeerd evenredig met de waarde van het product $(BH)_{max}$. Men zal dus streven naar hoge $(BH)_{max}$-waarden.

Voor het geval van een „ideaal permanente" magneet ($_JH_c = \infty$, $\mu_0 {}_BH_c = B_r$) geldt (zie *fig. 1*):

$$(BH)_{max} = \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{B_r}{2}\right)^2 \quad \left[(BH)_{max} = \left(\frac{B_r}{2}\right)^2\right]. \quad (3)$$

In het geval van Ferroxdure I geldt $\mu_0 {}_JH_c \gg B_r/2$ [$_JH_c \gg B_r/2$] en hier blijkt deze formule dan ook redelijk goed op te gaan. Maximaal is nl.

$$(BH)_{max} \approx \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{0{,}21}{2}\right)^2 \approx 8800 \text{ J/m}^3$$

$$\left[(BH)_{max} \approx \left(\frac{2100}{2}\right)^2 \approx 1{,}1 \cdot 10^6 \text{ gauss Oe}\right],$$

terwijl men experimenteel vindt 7200 J/m³ [$0{,}9 \cdot 10^6$ gauss Oe].

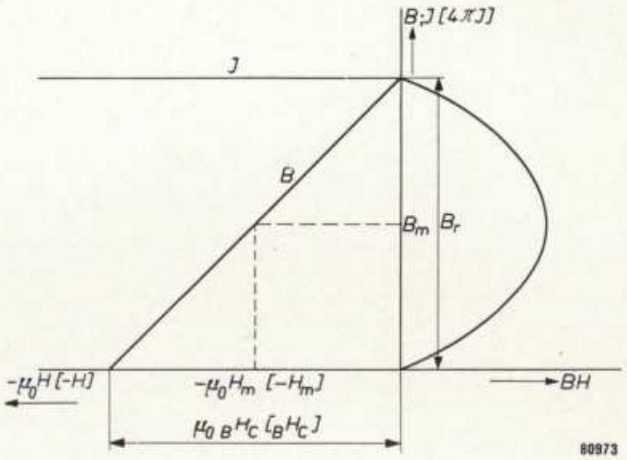

Fig. 1. Demagnetisatiekromme van een materiaal met $_JH_c = \infty$. In dit geval geldt $(BH)_{max} = \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{B_r}{2}\right)^2$ $\left[(BH)_{max} = \left(\frac{B_r}{2}\right)^2\right]$.

Terwijl in Ferroxdure I de waarde van $(BH)_{max}$ beperkt wordt door de geringe remanentie van het materiaal, wordt deze bij de practisch toegepaste metallische magneten in eerste instantie beperkt doordat $\mu_0 {}_JH_c \ll B_r/2$ [$_JH_c \ll B_r/2$].

Ferroxdure I is bij uitstek geschikt voor die toepassingen waarvoor een grote coërcitiefkracht noodzakelijk is, dus als het materiaal wordt onderworpen aan zeer sterke demagnetiserende velden, zoals bijv. in focusseringsmagneten voor televisiebuizen [4]), magneten voor rijwieldynamo's, kleefmagneten, magnetomechanische koppelingen. De hoge soortelijke electrische weerstand geeft de mogelijkheid het materiaal te gebruiken voor de voormagnetisatie van bij hoge frequenties gebruikte transformatorkernen van Ferroxcube [5]).

Andere voordelen zijn de eenvoudige samenstelling, de geringe dichtheid en de betrekkelijk goedkope, niet schaarse grondstoffen. Verder maakt de kleine permeabiliteit dat de spreiding van de magnetisatie ten gevolge van demagnetiserende velden klein is.

---

[4]) J. A. Verhoef, Philips techn. T. **15**, 168, 1953 (No. 5-6).
[5]) W. Six, Philips techn. T. **13**, 317, 1951.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Voor het in stand houden van grote veldsterkten in nauwe luchtspleten, zoals bijv. in luidsprekercircuits, zal de toepassing van Ferroxdure I echter voornamelijk beperkt blijven tot die gevallen waar met voordeel gebruik kan worden gemaakt van een zeer platte constructie. Door een nieuwe ontwikkeling [6]) is de situatie vooral in dit opzicht sterk gewijzigd: thans zijn Ferroxdure-materialen verkregen met veel hogere inducties op de demagnetisatiekromme en met $(BH)_{max}$-waarden, vergelijkbaar met die van de moderne anisotrope magneetstalen.

Anisotroop Ferroxdure

In het isotrope materiaal is de orientatie van de magnetische voorkeursrichting van de samenstellende deeltjes willekeurig. In dit geval blijkt de remanentie B_r gelijk te zijn aan de helft van de verzadigingsmagnetisatie, nl. ca. 0,21 Wb/m² [2100 gauss].

Zouden we er echter in slagen een materiaal te maken met de voorkeursrichting van de samenstellende deeltjes parallel gericht, dan wordt in deze richting, evenals in een eenkristal:

$$B_r = J_s \quad [B_r = 4\pi J_s]$$

en dan is dus maximaal:

$$(BH)_{max} \approx \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{0{,}42}{2}\right)^2 \approx 35\,000 \text{ J/m}^3$$

$$\left[(BH)_{max} \approx \left(\frac{4200}{2}\right)^2 \approx 4{,}4\cdot 10^6 \text{ gauss Oe}\right].$$

Wil men deze optimale waarde bereiken, dan moet blijven gelden: $\mu_0 JH_c > B_r/2$ $[JH_c > B_r/2]$. Hieraan is moeilijker te voldoen naarmate de remanentie B_r toeneemt. Bovendien zal de coërcitiefkracht van het anisotrope materiaal lager zijn dan die van het isotrope materiaal doordat het omklappen van de magnetisatie wordt veroorzaakt door de vorming van Bloch-wanden. De veldsterkte H^* nodig om een Bloch-wand in een deeltje te vormen, is nl. het kleinst als de magnetische voorkeursrichting samenvalt met de richting van het uitwendig aangelegde veld H; verder zullen de Bloch-wanden zich in het anisotrope materiaal gemakkelijk over de korrelgrenzen heen kunnen bewegen, op analoge wijze als in een eenkristal.

Het probleem is dus een anisotropie van de orientatie der korrels in Ferroxdure te verkrijgen zonder dat de coërcitiefkracht essentieel achteruitgaat.

Het is op verschillende wijzen mogelijk een dergelijke anisotropie aan te brengen. Een aangrijpingspunt is bijv. de niet-bolvormige gedaante van de Ferroxdure-eenkristallen. Deze kristallen groeien zeer sterk uit in het basisvlak en relatief weinig in de hexagonale richting die de magnetische voorkeursrichting is. Door het poeder in te pakken in een aan beide zijden dichtgelaste stalen buis en deze bij hoge temperatuur uit te walsen, gelukte het een magnetische voorkeursrichting te krijgen loodrecht op het walsvlak. Ook blijkt het reeds mogelijk een geringe anisotropie te verkrijgen door een gemalen Ferroxdure-poeder te persen onder hoge druk.

Veel eleganter is het, gebruik te maken van de magnetische kristalanisotropie van Ferroxdure; zie *fig. 2*.

Als een uitwendig magnetisch veld H wordt aangelegd, dan zullen vrij draaibare deeltjes met hun magnetische voorkeursas in de richting van het veld H gaan staan. Er ontstaat dus een textuur in het materiaal waarbij we de magnetische toestand van een eenkristal benaderen: één voorkeursrichting parallel aan de veldrichting.

Het richtende koppel dat door de magnetisatie J_s op het kristal wordt uitgeoefend, is

$$M = K \sin 2\Theta. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Dit is in absolute waarde maximaal gelijk aan K voor $\Theta = 45°$ of 135°, en nul voor $\Theta = 0°$, 90° of 180°.

Het is duidelijk dat de grootste winst in $(BH)_{max}$ te behalen is als ook de deeltjes waarvoor de hexagonale as een hoek ε van ca. 90° maakt met de veldrichting worden gericht. Als voor $\varepsilon = 90°$ de veldsterkte groter is dan $2K/J_s$, dan draait de magnetisatie, bij vastgehouden orientatie van de kristalas, in

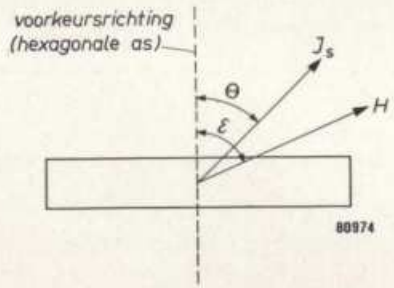

Fig. 2. De evenwichtstoestand voor de magnetisatie J_s in een magnetisch eenassig deeltje wanneer een uitwendig veld H wordt aangelegd onder een hoek ε met de voorkeursrichting.

de richting van $H(\Theta = 90°)$. Het mechanische koppel is dan nul. Het bijdraaien van de magnetisatie geschiedt momentaan, zodat in het algemeen bij het aanzetten van het veld het deeltje niet meedraait. Het zal dus ook bij verder opvoeren van het veld ongericht kunnen blijven. Als we echter H niet te groot nemen, bijv. $H = \sqrt{2}K/J_s$, dan zal zich bij plotseling aanzetten van het veld de toestand instellen met $\Theta = 45°$, dus met een maximaal koppel. Het deeltje zal dan wel gericht worden. De conclusie

[6]) G. W. Rathenau, J. Smit en A. L. Stuijts, Z. Phys. **133**, 250, 1952. A. L. Stuijts, G. W. Rathenau en E. W. Gorter, J. appl. Phys. **23**, 1282, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

is dus dat de waarde van een plotseling aangezet uitwendig magnetisch veld ongeveer gelijk aan $\mu_0 H = \mu_0 \sqrt{2}\, K/J_s \approx 1{,}1$ Wb/m² [$H \approx 11\,000$ Oe] moet zijn.

Practische uitvoering

Om het proces te kunnen realiseren, moet aan een aantal voorwaarden voldaan zijn.

In de eerste plaats moeten de deeltjes die aan de veldbehandeling worden onderworpen magnetisch zijn: de grondstof is isotroop Ferroxdure. In de tweede plaats moet de grondstof bestaan uit losse deeltjes, ieder met één kristalorientatie. Dit kan bereikt worden door het gesinterde materiaal te malen tot men geen aggregaten meer heeft die bestaan uit meer dan één kristalletje.

Indien we een magnetisch deeltje in een magnetisch veld brengen, zal het zijn magnetisch gunstigste richting innemen indien het de krachten van de omgeving, die het bij zijn orientering hinderen, kan overwinnen. Voor een optimaal resultaat is dus nodig dat de deeltjes elkaar zo weinig mogelijk hinderen bij hun orientering. De plaatvormige kristalletjes van Ferroxdure zijn ongunstig in dit opzicht. Het poeder dat aan de behandeling met het magnetische veld wordt onderworpen, moet dus een niet te dichte pakking hebben.

Nadat de deeltjes in het magnetische veld zijn georienteerd moeten ze in deze toestand gefixeerd worden zonder dat de verkregen textuur verloren gaat. Een eenvoudige weg is die waarbij het poeder wordt gemengd met warme, vloeibare paraffine, waarna men de suspensie in het magnetische veld brengt en de paraffine laat stollen. Een dergelijke methode heeft niet veel zin, omdat het magnetische materiaal ook een grote dichtheid moet bezitten, daar immers de inductie B evenredig is met de dichtheid. Een fixering èn een grote dichtheid kan bij keramische stoffen worden bereikt door het poeder onder hoge druk samen te persen en daarna te sinteren. Het persen blijkt zeer goed te voldoen voor het fixeren van de deeltjes, mits dit geschiedt in het magnetische veld. Hoewel de krachten die bij het persen optreden, veel groter zijn dan de richtende kracht van het magnetische veld, gaat de textuur toch niet sterk achteruit. Voor het sinterproces geldt, in nog sterkere mate dan bij Ferroxdure I, de voorwaarde dat de deeltjes niet te veel mogen aangroeien, zodat een grote coërcitiefkracht behouden blijft.

Ten slotte mag de textuur niet verloren gaan bij de hoge temperatuur waarbij het sinteren plaatsvindt en die ver boven het Curie-punt ligt. Hierop komen we dadelijk terug.

In *fig. 3* is schematisch de apparatuur getekend voor het persen van de waterige suspensie van het poeder. De persmatrijs M bestaat uit een niet-magnetisch materiaal, terwijl ijzeren poolstukken zorgen voor een verhoging van de veldsterkte ter plaatse van het poeder. De overmaat vloeistof wordt op een geschikte wijze langs en door de stempel S afgevoerd. De orientatie van de persrichting ten opzichte van de veldrichting blijkt niet van belang te zijn.

Op deze wijze wordt een persproduct verkregen dat nog zeer veel water bevat en vóór het sinteren eerst zorgvuldig gedroogd moet worden. Het persen van een dergelijke natte suspensie vereist een techniek die sterk afwijkt van de normale perstechniek en er moesten dan ook vele technologische moeilijkheden overwonnen worden om een productie op grotere schaal mogelijk te maken.

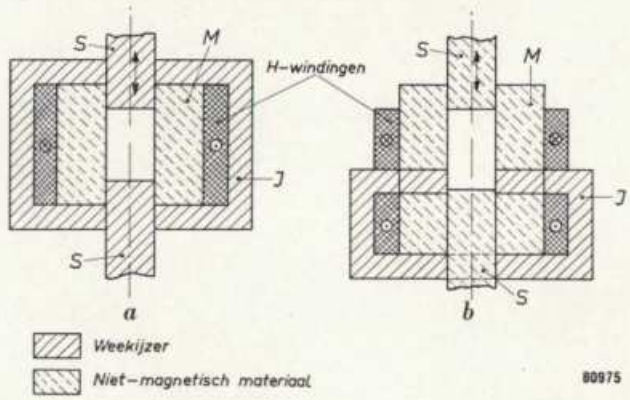

Fig. 3. Schematische voorstelling van de persmatrijs M voor het persen in een magnetisch veld. S = stempel, J = ijzeren juk.
a) Persrichting // veldrichting.
b) Persrichting ⊥ veldrichting.

Invloed van het sinteren

Het is wel duidelijk dat we in het geperste product geen ideale textuur verkrijgen. De deeltjes hinderen elkaar bij het richten, door het persen wordt de textuur minder uitgesproken en tevens wordt het richtende koppel kleiner naarmate de hoek ε (zie fig. 2) kleiner wordt.

Bovendien eisten we dat bij het sinterproces de textuur behouden blijft. Hier doet zich het opmerkelijke feit voor dat de textuur niet alleen behouden blijft, maar zelfs nog verbeterd wordt. In *tabel I* zijn de remanenties gegeven van een zelfde materiaal dat op verschillende temperaturen werd gesinterd, gemeten in de voorkeursrichting en loodrecht daarop. Voor een volledig anisotroop materiaal geldt $B_{r\perp}/B_{r//} = 0$, voor het isotrope materiaal is $B_{r\perp}/B_{r//} = 1$.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Tabel I. Remanenties van anisotroop Ferroxdure, gemeten in de richting van het veld waarin de kristallen zijn georienteerd, en loodrecht daarop, na sinteren op verschillende temperaturen.

Sinter-temp.	Dichtheid		Remanentie // oorspronkelijke veldrichting $B_{r//}$		Remanentie ⊥ oorspronkelijke veldrichting $B_{r\perp}$		$\frac{B_{r\perp}}{B_{r//}}$	Coërcitief-kracht	
								$\mu_0 {}_JH_c$	${}_JH_c$
°C	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{g}{cm^3}$	$\frac{Wb}{m^2}$	gauss	$\frac{Wb}{m^2}$	gauss		$\frac{Wb}{m^2}$	Oe
1250	4060	4,06	0,270	2700	0,121	1210	0,45	0,321	3210
1275	4360	4,36	0,292	2920	0,125	1250	0,43	0,285	2850
1300	4660	4,66	0,326	3260	0,117	1170	0,36	0,247	2470
1320	4840	4,84	0,362	3620	0,072	720	0,20	0,117	1170
1340	4880	4,88	0,385	3850	0,025	250	0,07	<0,020	<200

Hoewel we van een onvolmaakte textuur uitgaan, nadert die van het bij hoge temperatuur gesinterde materiaal, magnetisch gezien, tot die van het eenkristal. *Fig. 4* laat de hysteresislussen zien van een dergelijk materiaal, gemeten in de voorkeursrichting en loodrecht daarop. De textuur van dit bij hoge temperatuur gesinterde materiaal is duidelijk te zien. *Fig. 5a* en *b* laten microfoto's zien van de oppervlakken van een kubusje van dit materiaal. In fig. 5*a* is de richting van het bij het persen aangelegde magnetische veld loodrecht op het vlak van de figuur, in fig. 5*b* is deze richting hieraan parallel.

Om het verschijnsel van de verbetering van de textuur te verklaren, zou men kunnen aannemen dat kleine deeltjes, door de werking van de oppervlaktespanning aan de grens van lucht en kristallen, bij het sinterproces verdwijnen ten gunste van grotere deeltjes. Hierbij moet men dan onderstellen dat de kleinere deeltjes een verkeerde orientatie hebben.

Het blijkt echter dat de belangrijkste verbetering

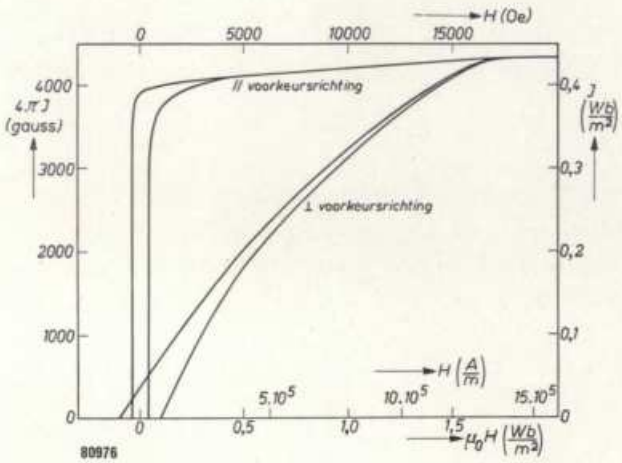

Fig. 4. Hysteresislussen van een bij hoge temperatuur gesinterd anisotroop Ferroxdure-materiaal, gemeten // en ⊥ de voorkeursrichting. De magnetische textuur nadert zeer dicht tot die van het eenkristal.

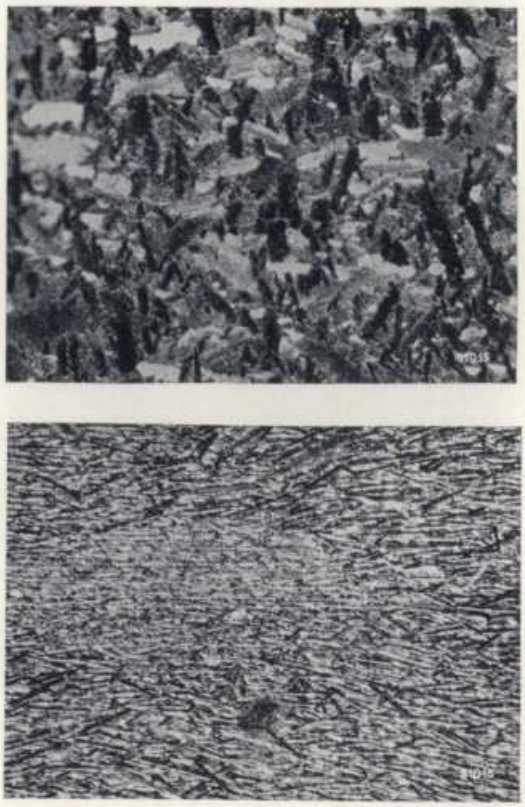

Fig. 5. Microfoto's van Ferroxdure met georienteerde kristallen. In (*a*) zijn de hexagonale basisvlakken in het vlak van de foto gelegen; in (*b*) liggen de basisvlakken loodrecht op het vlak van de foto. 10× werkelijke grootte.

van de textuur optreedt wanneer de dichtheid van het materiaal reeds ca. 90% van die van een ideaal eenkristal bedraagt; men ziet uit de tabel dat de coërcitiefkracht daar zeer sterk afneemt.

Waarschijnlijker lijkt ons daarom de volgende verklaring, al zal het eerste mechanisme ongetwijfeld ook een rol spelen.

Bij metalen is het verschijnsel van de verbetering van een voorkeursorientatie door korrelgroei uitvoerig bestudeerd. Het verschijnsel kon zeer direct gevolgd worden met een emissie-electronenmicroscoop [7]). Het blijkt dat alleen dan sterke korrelgroei optreedt als de grensvlakenergie tussen naburige kristallen groot is ten gevolge van verschillende orientaties der kristallen. Hebben we een matrix van gelijk of ongeveer gelijk georienteerde kristallen waarin zich een anders georienteerd kristal bevindt, dan zal in het algemeen dit laatste kristal verdwijnen terwijl de grensvlakken tussen de gelijk georienteerde kristallen behouden blijven. Verder blijkt het verkeerd georienteerde kristal alleen dan te kunnen uitgroeien als het groot is ten opzichte van de kristallen van de matrix.

[7]) G. W. Rathenau en G. Baas, Physica **17**, 117, 1951.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Een analoge berekening als door C. S. Smith is gegeven voor polygonale kristallen [8]), kan worden toegepast op de plaatvormige kristallen van Ferroxdure. We beschouwen een doorsnede door een dun plaatvormig kristal, met dikte δ en diameter D, dat een hoek Θ maakt met de omgevende, onderling ongeveer gelijk georienteerde kristallen met dikte d (zie *fig. 6*). Is σ_{dt} de grensvlakenergie per eenheid van oppervlakte tussen de elkaar onder een hoek Θ rakende kristallen, en σ_{tt} die tussen gelijk georienteerde kristallen, dan zal het verkeerd georienteerde kristal kunnen uitgroeien als de totale grensvlakenergie daarbij vermindert, dus als

$$2\,D\,\sigma_{dt} < \frac{D\sin\Theta}{d}\,\frac{\delta}{\sin\Theta}\,\sigma_{tt}.$$

We onderstellen Θ niet te klein en hebben verder aangenomen $D \gg \delta$. Dan volgt uit deze betrekking de voorwaarde:

$$\frac{\delta}{d} > \frac{2\sigma_{dt}}{\sigma_{tt}}.$$

Nu neemt de grensvlakenergie σ_{dt} zeer sterk toe naarmate de afwijking van de orientatie groter wordt, zodat in de regel het verkeerd georienteerde kristal zal verdwijnen.

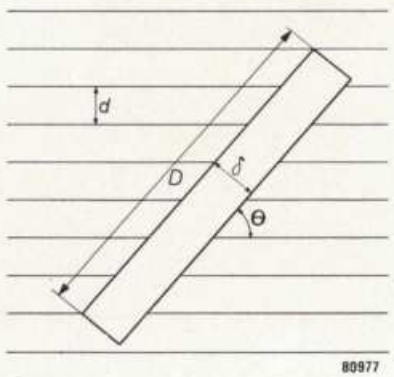

Fig. 6. Deeltje met een orientatie die afwijkt van de omgevende, onderling gelijk georienteerde kristallen. In het algemeen zal het deeltje met de afwijkende orientatie verdwijnen.

Ferroxdure II en III

Uit het voorgaande blijkt dat een verbetering van de anisotropie, en dus een hogere waarde van de remanentie, samenhangt met korrelgroei en dus ten koste van een hoge coërcitiefkracht gaat (vgl. tabel I). Het is dan ook tot nu toe niet gelukt de theoretisch maximale $(BH)_{max}$-waarde te bereiken, daar voor hoge remanentiewaarden $\mu_0 JH_c[JH_c]$ daalt tot beneden de waarde $B_r/2$. Toch bereikt men aanzienlijk hogere $(BH)_{max}$-waarden dan bij het isotrope materiaal. Men kan anisotrope materialen vervaardigen met verschillende typen van demagnetisatiekrommen, aangepast bij een bepaald toepassingsgebied. Op het ogenblik worden twee typen anisotrope Ferroxdure-magneten vervaardigd (zie *fig. 7*).

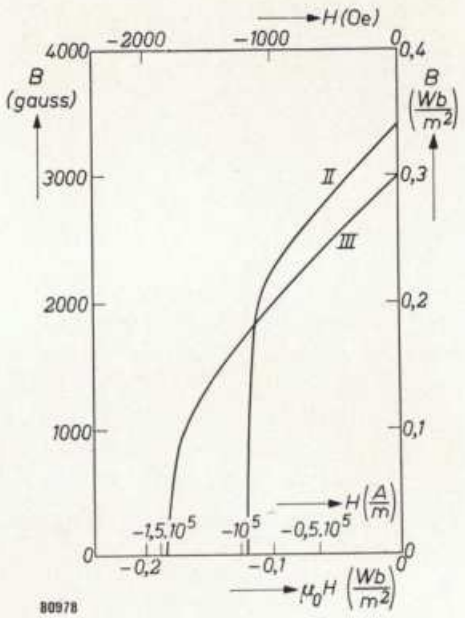

Fig. 7. Demagnetisatiekrommen van de anisotrope, permanent magnetische materialen Ferroxdure II en III.

Ferroxdure II is bestemd voor toepassingen waar grote inducties van primair belang zijn, bij vaste luchtspleet, zoals bijv. in luidsprekercircuits. De waarden variëren van

$B_r = 0{,}32$ Wb/m² [3200 gauss],
$\mu_0 JH_c = 0{,}16$ Wb/m² [$JH_c = 1600$ Oe],
$(BH)_{max} = 16\,750$ J/m³ [$2{,}1\cdot10^6$ gauss Oe],

tot

$B_r = 0{,}36$ Wb/m² [3600 gauss],
$\mu_0 JH_c = 0{,}125$ Wb/m² [$JH_c = 1250$ Oe],
$(BH)_{max} = 20\,000$ J/m³ [$2{,}5\cdot10^6$ gauss Oe].

Ferroxdure III is bestemd voor toepassingen waarbij het materiaal gebruikt wordt in een sterk demagnetiserend veld of bij een variabel werkpunt, zoals bijv. bij magnetomechanische koppelingen, dynamomagneten, kleefmagneten. De magnetische waarden variëren van

$B_r = 0{,}28$ Wb/m² [2800 gauss],
$\mu_0 JH_c = 0{,}25$ Wb/m² [$JH_c = 2500$ Oe],
$(BH)_{max} = 16\,000$ J/m³ [$2{,}0\cdot10^6$ gauss Oe],

tot

$B_r = 0{,}32$ Wb/m² [3200 gauss],
$\mu_0 JH_c = 0{,}19$ Wb/m² [$JH_c = 1900$ Oe],
$(BH)_{max} = 18\,500$ J/m³ [$2{,}3\cdot10^6$ gauss Oe].

[8]) C. S. Smith, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **175**, 15, 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In *tabel II* is een overzicht gegeven van de gemiddelde eigenschappen van de materialen Ferroxdure I, II en III bij kamertemperatuur.

Het nadeel van de grote temperatuurcoëfficient van de inductie op de demagnetisatiekromme blijft bestaan voor de anisotrope materialen Ferroxdure II en III.

Voor Ferroxdure I is een veldsterkte beantwoordende aan $\mu_0 H = 1{,}40$ Wb/m² [$H = 14\,000$ Oe] nodig om technische verzadiging te bereiken. Voor Ferroxdure II en III echter blijkt dat men kan volstaan met aanmerkelijk geringere veldsterkten.

Bij fabricage op kleine schaal kunnen veel hogere magnetische waarden bereikt worden dan hierboven is opgegeven. Een $(BH)_{max}$-waarde van 24 000 J/m³ [$3 \cdot 10^6$ gauss Oe] kon gerealiseerd worden in beide typen demagnetisatiekrommen van Ferroxdure II en Ferroxdure III.

Tabel II. Gemiddelde waarden van enkele physische eigenschappen van Ferroxdure I, II en III bij kamertemperatuur.

Magnetisch moment per eenheid van massa		8,75·10⁻⁵ Wb m/kg [70 gauss cm³/g]			
Dichtheid		4800-4900 kg/m³ [4,8-4,9 g/cm³]			
Dichtheid van ideaal eenkristal		5300 kg/m³ [5,3 g/cm³]			
Electrische weerstand		> 10^6 Ωm [10^8 Ωcm]			
Temperatuurcoëfficient van de inductie		—0,2 % per °C			
		Ferroxdure			
		I	II	III	
Remanente inductie		0,205	0,34	0,30	Wb/m²
		2050	3400	3000	gauss
Coërcitiefkracht	$\mu_0 {}_J H_c$	0,26	0,14	0,21	Wb/m²
	${}_J H_c$	2600	1400	2100	Oe
Coërcitiefkracht	$\mu_0 {}_B H_c$	0,15	0,13	0,20	Wb/m²
	${}_B H_c$	1500	1300	2000	Oe
$(BH)_{max}$		7200	17 500	16 750	J/m³
		0,9·10⁶	2,2·10⁶	2,1·10⁶	gauss Oe
Werkpunt	B	0,11	0,22	0,17	Wb/m²
		1100	2200	1700	gauss
	$\mu_0 H$	0,08	0,10	0,125	Wb/m²
	H	800	1000	1250	Oe
Curie-temperatuur		450 °C			

Het optimale resultaat tot nu toe bereikt is een $(BH)_{max}$-waarde van 25 000 J/m³ [$3{,}2 \cdot 10^6$ gauss Oe]; de demagnetisatiekromme van dit materiaal is in *fig. 8* gegeven. Men ziet dat dit een materiaal is van het type Ferroxdure II.

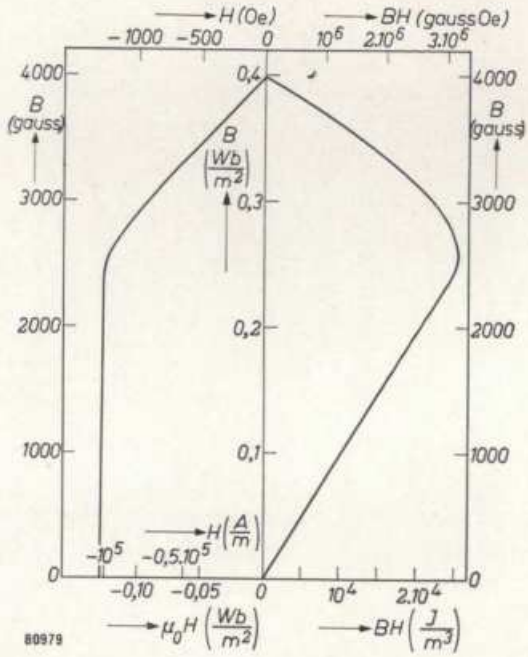

Fig. 8. Demagnetisatiekromme van een materiaal van het type Ferroxdure II met een $(BH)_{max}$-waarde van 25 500 J/m³ [$3{,}2 \cdot 10^6$ gauss Oe].

Samenvatting. Door de geringe verzadigingsmagnetisatie en de daarmee overeenkomende kleine remanentie is de $(BH)_{max}$-waarde van Ferroxdure I betrekkelijk klein. In het isotrope materiaal Ferroxdure I is de magnetische voorkeursrichting van de samenstellende deeltjes willekeurig gericht. Als gevolg hiervan bedraagt de remanentie slechts de helft van de verzadiging. De grote magnetische anisotropie van de kristallen maakt het mogelijk de remanentie aanzienlijk te vergroten door het magnetische poeder vóór het sinteren te persen in een magnetisch veld. Men maalt Ferroxdurepoeder vóór het persen zo fijn, dat de korrels kleiner worden dan de kritische diameter voor het optreden van Blochwanden. Bij het persen stellen de korrels zich met hun hexagonale kristalas tot op zekere hoogte evenwijdig aan de richting der magnetische krachtlijnen. Op deze wijze worden in de genoemde richting $(BH)_{max}$-waarden verkregen die 3 à 4 maal zo groot zijn als die van het isotrope materiaal. Tijdens het sinterproces treedt korrelgroei op waarbij een aanzienlijke verbetering van de textuur blijkt op te treden. De door de korrelgroei veroorzaakte afneming van de coërcitiefkracht betekent een zekere beperking voor de bereikbare waarden van $(BH)_{max}$. Er worden een tweetal anisotrope materialen, Ferroxdure II en Ferroxdure III, beschreven, ieder met een eigen gebied van toepassingen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

DE VERSCHILLENDE TELEVISIENORMEN, BESCHOUWD UIT HET OOGPUNT VAN DE ONTVANGTOESTELLENCONSTRUCTEUR

door W. WERNER.

621.397.62

Het feit dat in Europa verschillende televisienormen in gebruik zijn, is al meermalen in dit tijdschrift ter sprake gekomen. Voor degenen die zich bemoeien met de zendzijde van de televisie, heeft dit gebrek aan eenheid als voornaamste consequentie dat men voor internationale uitwisseling van programma's moet gebruik maken van „lijnenvertalers". Voor de constructeur van ontvangtoestellen is van belang dat in sommige landen vraag bestaat naar toestellen die voor twee of meer normen dienst kunnen doen. Voorbeelden van zulke gebieden zijn het Saargebied, de streken langs de Frans-Duitse grens en vooral België. Binnenslands heeft men in België twee normen, één voor de Waalse en één voor de Vlaamse uitzendingen, en deze beide verschillen van de normen der omringende landen, Frankrijk enerzijds, Nederland en Duitsland anderzijds.

Ter inleiding tot een later artikel, waarin een voor België ontwikkelde viernormenontvanger zal worden behandeld, volgt hieronder een bespreking van de verschillende normen en van enige kwesties die ermee samenhangen.

Er zijn heden ten dage verschillende normen voor de zwart-wittelevisie („monochromatische" televisie) in gebruik. Verscheidene Europese landen (o.a. Nederland en West-Duitsland), en ook enige niet-Europese, werken met de zg. internationale of Gerber-norm [1]), met 625 beeldlijnen. Voordat het Comité Consultatif International des Radiocommunications (C.C.I.R.) deze norm had aanvaard (October 1950), werkte te Eindhoven een experimentele zender volgens een bij Philips uitgewerkte norm, die veel overeenkomst vertoonde met de Amerikaanse norm (met deze verschillen echter dat de lijnenaantallen resp. 567 en 525 waren en de aantallen volledige beelden per seconde resp. 25 en 30). In 1948 zijn in dit tijdschrift en elders artikelen verschenen die betrekking hebben op een televisieontvanger volgens dit 567-lijnensysteem [2]).

Tabel I. Enige kenmerken van de voornaamste in gebruik zijnde televisienormen. N = aantal beeldlijnen. f_r = rasterfrequentie ($^1/_2 f_r$ = aantal volledige beelden per seconde). Δf = kanaalbreedte, f_s = frequentie geluidsdraaggolf. f_v = frequentie beelddraaggolf. A.M. = amplitudemodulatie. F.M. = frequentiemodulatie.

Norm	N	$^1/_2 f_r$ Hz	Δf MHz	$f_s - f_v$ MHz	beeld-modul.	geluids-modul.
Ver. Staten	525	30	6	4,5	neg.	F.M.
Gr.-Brittannië	405	25	5	−3,5	pos.	A.M.
Frankrijk	819	25	13,15	−11,15	pos.	A.M.
Gerber	625	25	7	5,5	neg.	F.M.
België	819	25	7	5,5	pos.	A.M.
	625	25	7	5,5	pos.	A.M.

[1]) Zo genoemd naar de voorzitter van de subcommissie van het C.C.I.R. die deze norm heeft opgesteld; zie Standards for the international 625-line black and white television system, C.C.I.R., Genève, 10 October 1950.

In *tabel I* zijn een aantal kenmerken van de voornaamste televisienormen vermeld. In hetgeen volgt, worden enige consequenties van deze kenmerken besproken, die van belang zijn voor de ontwerper van televisie-ontvangtoestellen. Ter sprake zullen komen de kanaalbreedte, de richting van de beeldmodulatie en het systeem van geluidsmodulatie.

De kanaalbreedte

Enige punten van overeenkomst tussen de diverse normen zijn de volgende: het beeld wordt overgebracht door middel van amplitudemodulatie en transmissie met asymmetrische zijband (*fig. 1*), de verhouding tussen breedte en hoogte van het beeld is 4:3, er wordt afgetast met een interliniëring 1:2, en het aantal volledige beelden per seconde is 25 (behalve bij het Amerikaanse systeem, waar het 30 bedraagt; dit hangt samen met het feit dat men, met het oog op de synchronisatie, de rasterfrequentie bij voorkeur gelijk aan de netfrequentie kiest, en deze bedraagt in Europa 50 Hz, in de Verenigde Staten 60 Hz).

Uit tabel I zien we dat de kanaalbreedte in het algemeen toeneemt met het aantal lijnen. Dat dit nodig is, kan men als volgt inzien. Hoe groter men het aantal lijnen kiest, des te groter wordt de „definitie" van het beeld in verticale richting. Het is logisch de definitie in horizontale richting in dezelfde mate op te voeren. Het aantal beeldelementen waarin het beeld bij het aftasten wordt ont-

[2]) P. M. van Alphen, J. de Gier, J. Haantjes, F. Kerkhof, H. Rinia en G. J. Siezen, Home projection television, Proc. Inst. Rad. Engrs. **36**, 395-411, 1948; Een televisieontvanger met geprojecteerd beeld, Philips techn. T. **10**. 97-106, 129-136, 157-166, 307-317 en 364-370, 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

leed, stijgt dus evenredig met het kwadraat van het aantal lijnen. Evenredig met het aantal beeldelementen neemt de in het beeldsignaal vervatte informatie toe, en evenredig met deze informatie dient de bandbreedte toe te nemen.

Overigens blijkt uit de tabel dat men zich niet overal aan deze regel houdt. Terwijl de Franse norm,

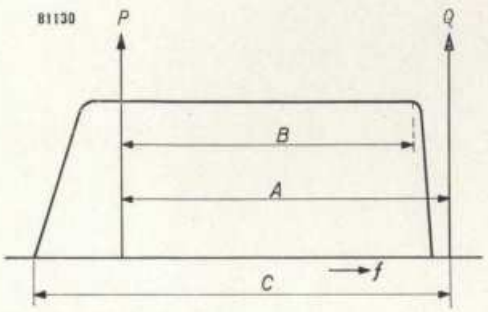

Fig. 1. Frequentiespectrum van een televisiezender met asymmetrische zijband. *f* frequentie. *P* beelddraaggolf. *Q* geluidsdraaggolf. *A* frequentie-afstand tussen deze beide. *B* bandbreedte van de zijband die volledig wordt uitgezonden. *C* kanaalbreedte.

met 819 lijnen, een kanaalbreedte van 13,15 MHz voorschrijft, neemt de Belgische norm voor de Waalse uitzendingen (ook 819 lijnen) genoegen met een kanaalbreedte van 7 MHz. In België heeft men dus een deel van de beeldinformatie opgeofferd in ruil voor de economische voordelen van een kleinere kanaalbreedte.

Zoals uit fig. 1 duidelijk zal zijn, moet met de bandbreedte de frequentie-afstand tussen de beeld- en de geluidsdraaggolf groter worden. Dit blijkt ook uit de tabel.

een met „wit" in het beeld, bij negatieve modulatie met „zwarter dan zwart".

Van de gekozen modulatierichting hangt het af welke maatregelen men in de ontvangtoestellen moet nemen om deze zo goed mogelijk te vrijwaren tegen storingen afkomstig van vonkende collectormotoren, ontsteekinrichtingen van auto's, en dergelijke. Deze storingen zijn impulsvormig en kunnen onder ongunstige omstandigheden een amplitude bereiken die veel groter is dan de maximale draaggolfamplitude. In fig. 2*a* en *b* zijn zulke stoorimpulsen getekend (*i*).

We zullen nu nagaan op welke wijze de storingen zich manifesteren.

Zichtbaar worden van storingen als vlekjes

In het ontvangen beeld zullen de storingen zichtbaar worden als vlekjes, en wel bij positieve modulatie in hoofdzaak als witte vlekjes, bij negatieve modulatie vooral als zwarte.

De witte vlekjes bij positieve modulatie kunnen een helderheid bereiken die veel groter is dan die der helderste delen van het eigenlijke beeld. Zijn de stoorimpulsen zo groot dat de weergeefbuis wordt uitgestuurd tot in het roosterstroomgebied, dan is de electronenbundel niet meer scherp gefocusseerd en groeien de vlekjes uit tot fel witte schijven („manen"). Om dit tegen te gaan, voorziet men de ontvangers voor positieve modulatie dikwijls van een begrenzer, die in de schakeling vóór de weergeefbuis is opgenomen en alle storingen boven een bepaald niveau afsnijdt. Soms is dit niveau instelbaar.

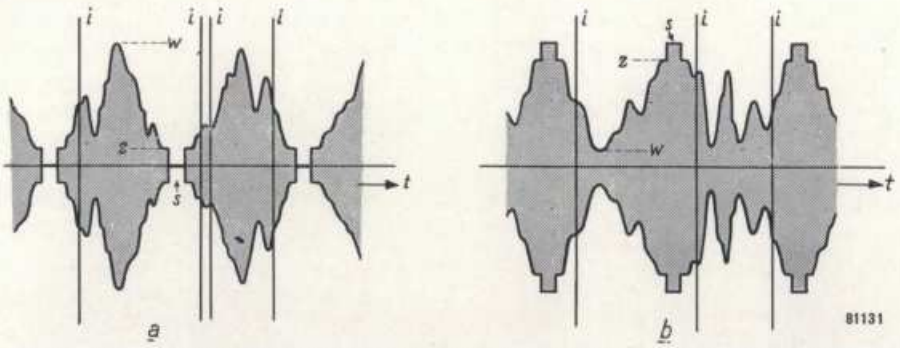

Fig. 2. Televisiedraaggolfamplitude als functie van de tijd *t*, *a*) bij positieve modulatie, *b*) bij negatieve modulatie. *w* niveau dat correspondeert met wit in het beeld. *z* zwartniveau. *s* synchronisatie-impulsen. *i* stoorimpulsen.

De modulatierichting

Zoals bekend, kan de amplitude van de beelddraaggolf op twee manieren met het videosignaal worden gemoduleerd: in positieve of in negatieve richting (*fig. 2a* resp. 2*b*). Bij positieve modulatie komt de maximale hoogfrequente amplitude overZoals gezegd, veroorzaken de stoorimpulsen bij negatieve modulatie in hoofdzaak zwarte vlekjes. Er treden ook witte vlekjes op, maar deze kunnen nooit veel helderder worden dan de helderste delen van het beeld (fig. 2*b*), althans indien de zender bij „wit" tot dicht bij draaggolfsterkte nul is gemoduleerd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Invloed van storingen op de synchronisatie

De horizontale en de verticale afbuiging van de electronenbundel in de weergeefbuis worden gesynchroniseerd door speciale signalen, die in het uitgezonden televisiesignaal zijn vervat. De lijnsynchronisatiesignalen bijv. zijn rechthoekige impulsen (fig. 2), waarvan het steile voorfront de terugslag van de bundel inleidt.

Ook de stoorimpulsen hebben steile flanken. Het ligt voor de hand dat zij de synchronisatie volledig in de war kunnen brengen, waardoor het beeld tot onherkenbaar wordens toe wordt verminkt. Nader onderzoek toont aan dat de kans hierop bij negatieve modulatie veel groter is dan bij positieve; dit hangt samen met het feit dat bij negatieve modulatie de storingen overwegend in dezelfde richting gaan als de synchronisatiesignalen, en bij positieve modulatie in tegengestelde richting. Vooral in ontvangers voor negatieve modulatie, waar de stoorimpulsen veel groter in amplitude kunnen zijn dan de synchronisatie-impulsen, moet men dus in de synchronisatieschakeling maatregelen nemen om de invloed van stoorimpulsen te verkleinen. Als zodanige maatregelen komen in aanmerking het gebruik van:

a) een zg. vliegwielkring voor de horizontale afbuiging,
b) een integrerende schakeling voor de verticale afbuiging, en
c) een zg. storingsomkeerschakeling vóór de scheiding van de synchronisatiesignalen.

Op de onder (a) genoemde vliegwielsynchronisatie behoeven wij hier niet in te gaan, daar dit systeem al uitvoerig in dit tijdschrift is beschreven [3]). Vermeld zij alleen dat men het in ontvangers voor positieve modulatie ook wel toepast, om de volgende reden. Bij ontvangst van zwakke signalen is de ruis naar verhouding sterk, en deze maakt dat de flanken van de synchronisatie-impulsen onregelmatig worden en niet scherp gedefinieerd zijn. Het gevolg is dat de electronenbundel in de weergeefbuis met het schrijven van de lijnen niet telkens op precies het juiste ogenblik begint. De lijnen zijn dan in horizontale richting iets ten opzichte van elkaar verschoven, zodat de verticale zijden van het beeld en verticale randen van objecten in het beeld rafelig worden. Dit rafelen vermijdt men door voor de horizontale afbuiging een vliegwielkring te gebruiken.

Het gebruik van een integrerend netwerk tussen de scheider van de synchronisatiesignalen en de zaagtandgenerator voor de verticale afbuiging verdient aanbeveling, omdat kort durende impulsen maar weinig tot de uitgangsspanning van een integrerend netwerk bijdragen en de kans aldus gering is dat zij de rastersynchronisatie verstoren.

Televisiezenders met negatieve modulatie hebben in het rastersynchronisatiesignaal zg. egalisatie-impulsen [4]), die ervoor zorgen dat bij gebruik van een integrerend netwerk de interliniëring gewaarborgd blijft. In het Engelse systeem, dat met positieve modulatie werkt, ontbreken de egalisatie-impulsen. Toch treft men ook in vele Engelse ontvangers een integrerend netwerk aan, dat ten doel heeft de rastersynchronisatie ook tijdens hevige storingen te handhaven.

Zoals we boven zagen, is in principe bij systemen met negatieve modulatie de synchronisatie gevoeliger voor storingen dan bij die met positieve. Dit nadeel van negatieve modulatie kan men echter opheffen door de ontvangers te voorzien van een zg. storingsomkeerschakeling. Deze keert alle stoorimpulsen die boven een bepaald niveau uitkomen, van teken om. Men laat nu het ontvangen signaal en de stoorimpulsen zulk een schakeling passeren voordat ze de synchronisatiescheider bereiken, en men legt het zoëven genoemde niveau zo nauwkeurig mogelijk vast op een waarde iets boven de toppen van de synchronisatiesignalen. Dan verkrijgt men, wat de synchronisatie betreft, voor negatieve modulatie dezelfde gunstige eigenschappen als voor positieve.

Het spreekt vanzelf dat het videosignaal, dat aan de weergeefbuis wordt toegevoerd, de omkeerschakeling niet moet doorlopen. De gunstige eigenschap dat bij negatieve modulatie de stoorimpulsen hoofdzakelijk als zwarte vlekjes zichtbaar worden, blijft dan behouden.

Invloed van storingen op de automatische versterkingsregeling

Televisietoestellen die voor de ontvangst van meer dan één kanaal zijn ingericht, moeten bij voorkeur zijn voorzien van een automatische versterkingsregeling. Dit is een inrichting die de versterking van de ontvanger zodanig regelt dat bij overschakeling op een zender die een sterker of een zwakker ingangssignaal levert, het uitgangssignaal van de videodetector nagenoeg constant blijft. Aldus wordt bijregeling met de hand overbodig.

Als maat voor de signaalsterkte gebruikt men liefst een in het televisiesignaal voorkomend niveau dat niet van de beeldinhoud afhangt. Bij negatieve modulatie ligt het voor de hand hiervoor de top van de synchronisatie-impulsen te kiezen. Met behulp van een eenvoudige topspanningsgelijk-

[3]) P. A. Neeteson, Philips techn. T. **13**, 294-305, 1951.

[4]) Zie bijv. fig. 1 van het in noot [3]) aangehaalde artikel.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

richter zou men uit het ingangssignaal van de videodetector een gelijkspanning kunnen afleiden en deze laten dienst doen als regelspanning in de videoversterker. Sterke storingen echter maken een dergelijke eenvoudige inrichting volkomen onbruikbaar. De topspanningsgelijkrichter zal dan namelijk niet reageren op de top van de synchronisatieimpulsen, maar op de hogere toppen van de storingsimpulsen. De versterking zal dus te ver gereduceerd worden, eventueel zelfs zo ver dat het beeld geheel verdwijnt. Om deze reden maakt men

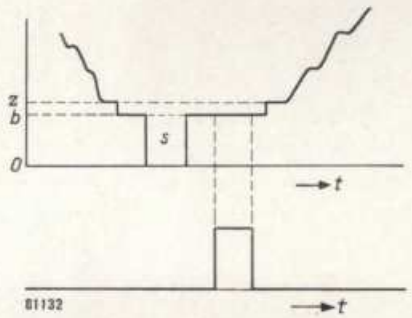

Fig. 3. *Boven:* Televisiesignaal met positieve modulatie, in de omgeving van een lijnsynchronisatie-impuls (*s*). *z* zwartniveau, *b* onderdrukkingsniveau.
Beneden: Sleutelimpuls, die de buis voor de automatische versterkingsregeling doet werken tijdens het onderdrukkingssignaal.

in de schakeling wel gebruik van een zg. gesleutelde buis, dit is een buis met een stuurrooster waaraan een zodanige stuurspanning ligt dat de buis alleen maar stroom doorlaat tijdens de synchronisatieimpulsen. Alle storingen die tussen twee synchronisatie-impulsen in vallen, blijven dus onwerkzaam. Alleen storingen die tijdens de synchronisatieimpulsen optreden, kunnen nog invloed op de grootte van de regelspanning uitoefenen, maar indien men de tijdconstante van de gelijkrichtschakeling nogal klein kiest (kleiner dan circa 5× de lijntijd), is deze invloed slechts gering.

Bij positieve modulatie kan als niveau dat van de beeldinhoud onafhankelijk is, het niveau van het onderdrukkingssignaal dienst doen (*fig. 3*); dit is het signaal dat onmiddellijk vóór en na iedere synchronisatie-impuls komt en dat tot taak heeft de terugslag van de lichtstip in de weergeefbuis onzichtbaar te doen geschieden. Uit dit niveau nu leidt men de regelspanning af met behulp van een gesleutelde buis, die door iedere lijnsynchronisatie-impuls even wordt geopend. Aangezien deze impulsen aan het onderdrukkingssignaal voorafgaan, moeten zij door een vertragend netwerk iets in de tijd worden verschoven. Ook hier kunnen op de regeling alleen nog maar die storingen enige invloed hebben die tegelijk met de sleutelimpulsen aanwezig zijn.

De geluidsmodulatie

Systemen met frequentiemodulatie

Het gebruik van frequentiemodulatie voor het geluidssignaal van een televisiesysteem heeft enige voordelen boven amplitudemodulatie. In de eerste plaats geldt het bekende voordeel van frequentiemodulatie in het algemeen, namelijk dat men minder last heeft van ruis en storingen. In het geval van televisie komt daar nog bij dat de ontvanger zo geconstrueerd kan worden dat hij minder kritisch in zijn afstemming is, dat een zekere mate van frequentiedrift in de locale oscillator kan worden toegelaten, en dat microfonisch effect van de oscillator niet hoorbaar wordt.

Het systeem waarmee men bij televisie deze voordelen verkrijgt, staat bekend als interdraaggolfdetectie („intercarrier sound"). Het principe hiervan zullen we verduidelijken met behulp van *fig. 4*. Zoals men in dit blokschema ziet, wordt het geluidssignaal tot en met de videodetector

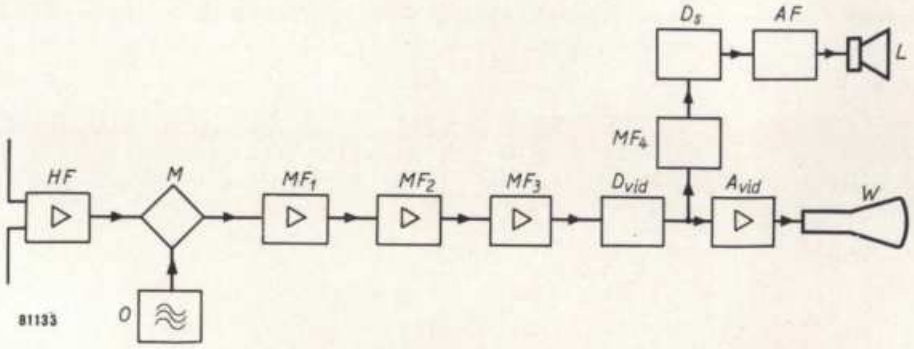

Fig. 4. Blokschema van een televisie-ontvanger met interdraaggolfdetectie. *HF* hoogfrequentieversterker. *M* mengtrap. *O* locale oscillator. MF_1 eerste, MF_2 tweede en MF_3 derde middenfrequentieversterktrap, voor beeld en geluid. D_{vid} videodetector. A_{vid} videoversterker. *W* weergeefbuis. MF_4 middenfrequentieversterktrap van het geluidskanaal (middenfrequentie 5,5 MHz). D_s frequentiedetector van het geluidskanaal. *AF* audioversterker. *L* luidspreker.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

(D_{vid}) door dezelfde hoog- en middenfrequentieversterkers versterkt als het beeldsignaal. Als gevolg van de menging van deze beide signalen ontstaat aan de uitgang van de videodetector onder meer een signaal — het „interdraaggolfsignaal" — waarvan de gemiddelde frequentie f_i gelijk is aan het frequentieverschil tussen de geluids- en de beelddraaggolf. Bij de Gerber-norm bedraagt dit verschil 5,5 MHz, bij de Amerikaanse norm 4,5 MHz (tabel I).

Dit interdraaggolfsignaal is gemoduleerd in frequentie met de geluidsinformatie, en tevens in amplitude met de beeldmodulatie, daar immers het geluids- en het beeldsignaal, die samen aan de videodetector worden toegevoerd, in frequentie resp. in amplitude zijn gemoduleerd. Via een versterker (MF_4) bereikt het interdraaggolfsignaal een frequentiedetector (D_s), die uit de frequentiemodulatie het audiosignaal afleidt en tevens de (ongewenste) amplitudemodulatie onderdrukt. Een geschikt onderdrukkingsfilter in de videoversterker (A_{vid}) zorgt ervoor dat het interdraaggolfsignaal de weergeefbuis niet bereikt en dus het beeld niet stoort.

Bij het afstemmen van een televisie-ontvanger gaat men af op het geluid, daar immers het geluidskanaal een veel smallere band beslaat dan het beeldkanaal en de geluidsafstemming dus veel kritischer is. Een ontvanger zonder interdraaggolfdetectie is in dit opzicht bijzonder kritisch; de frequentie van de locale oscillator moet namelijk met de gemiddelde frequentie van de geluidsdraaggolf als verschil een frequentie opleveren die moet vallen binnen de relatief smalle band (ca. 100 kHz) waarvoor de middenfrequentieversterker van het geluidskanaal is geconstrueerd. In een ontvanger met interdraaggolfdetectie daarentegen ligt de gemiddelde frequentie f_i van het interdraaggolfsignaal vast (5,5 of 4,5 MHz), onafhankelijk van de oscillatorfrequentie. Vandaar dat men hier de oscillator vrij ver kan verstemmen (bijv. 500 kHz) zonder het geluid te verliezen.

Dezelfde ongevoeligheid geldt natuurlijk ten aanzien van afwijkingen van de juiste oscillatorfrequentie met andere oorzaak: frequentiedrift, die de oscillator vertoont als gevolg van temperatuurveranderingen, en frequentiemodulatie die ontstaat door microfonisch effect van de oscilleerbuis.

Tegenover deze voordelen van interdraaggolfdetectie staan bepaalde nadelen, die echter ten dele kunnen worden vermeden. Wanneer de beelddraaggolf zeer diep wordt gemoduleerd, is haar amplitude bij wit in het beeld nog maar zeer klein. Dit geldt ook voor de amplitude van het interdraaggolfsignaal. In het uiterste geval: modulatie 100 %, zou tijdens wit het interdraaggolfsignaal zelfs geheel verdwijnen, de frequentiedetector zou dan niets meer te detecteren hebben en het geluid zou dus tijdelijk afwezig zijn. Dit laatste maakt zich kenbaar als een zeer hinderlijk geratel (is het gehele beeld wit, dan bestaat, bij 100% modulatie, het televisiesignaal alleen nog maar uit synchronisatieimpulsen en heeft het geratel de frequentie van de beeldsynchronisatie-impulsen). Voorgeschreven is evenwel dat de amplitude van de beelddraaggolf nimmer mag dalen beneden een zekere fractie, bijv. 10%, van de maximale amplitude, welke optreedt tijdens de synchronisatie-impulsen (fig. 2*b*). Het ratelen nu treedt niet op mits men zich aan de zendzijde aan dit voorschrift houdt en mits bovendien de ontvanger voldoet aan de twee volgende voorwaarden. Ten eerste moet hij zo zijn ingericht dat bij de diepste beeldmodulatie het interdraaggolfsignaal nog sterk genoeg is om de frequentiedetector goed te doen werken. In de tweede plaats dient de selectiviteit van het gedeelte van de ontvanger vóór de videodetector zodanig te zijn dat het geluidssignaal een keer of 10 (ca. 20 dB) minder wordt versterkt dan het beeldsignaal (*fig. 5*). (De juiste waarde hangt natuurlijk af van de verhouding

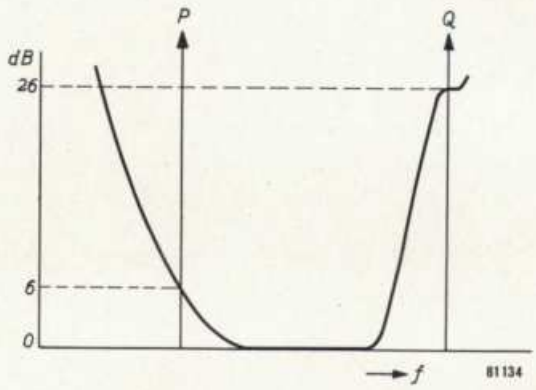

Fig. 5. Selectiviteitskarakteristiek van een televisie-ontvanger met interdraaggolfdetectie. Als functie van de frequentie is op logarithmische schaal het ingangssignaal uitgezet dat nodig is om een bepaald uitgangssignaal te krijgen. *P* beelddraaggolf. *Q* geluidsdraaggolf. De versterking in het geluidskanaal moet ca. 20 dB kleiner zijn dan die in het beeldkanaal.

tussen de sterkten van het beeld- en het geluidssignaal aan de antenneklemmen van de ontvanger, en ook van de mate waarin de frequentiedetector amplitudemodulatie onderdrukt.)

Kan aldus het ratelen worden vermeden, dit geldt niet voor het volgende bezwaar van interdraaggolfdetectie, namelijk dat het geluid verdwijnt wanneer de beeldzender uitvalt. Een voor de micro-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

foon gedane mededeling hierover bereikt de bezitters van een toestel met interdraaggolfdetectie dus niet. Dit bezwaar weegt echter niet op tegen de voordelen. Het interdraaggolfsysteem wordt dan ook toegepast in alle Philips televisie-ontvangers die alleen voor de norm met frequentiemodulatie zijn ingericht.

Systemen met amplitudemodulatie

Bij systemen met amplitudemodulatie kan men interdraaggolfdetectie niet toepassen, omdat dan het interdraaggolfsignaal èn met beeld- èn met geluidsinformatie in amplitude gemoduleerd zou zijn en men dus deze informaties niet meer van elkaar zou kunnen scheiden.

Hoe men wèl tewerk kan gaan, toont *fig. 6*. De mengbuis (M) produceert een middenfrequent beeld- en een middenfrequent geluidssignaal. Het laatste wordt versterkt door een afzonderlijke middenfrequentieversterker (MF_4) en gedetecteerd door een amplitudedetector (D_s). Meestal kan de eerste middenfrequentiebuis (MF_1) voor het versterken van beide signalen tezamen dienst doen, zonder dat hinderlijke kruismodulatie optreedt. Daartoe moeten in de middenfrequentietrappen die uitsluitend voor het beeldsignaal zijn bestemd (MF_2 en MF_3), filters worden aangebracht die het middenfrequente geluidssignaal onderdrukken, dwz. de selectiviteitskarakteristiek moet een zodanig verloop hebben dat het geluidssignaal 150 tot 250 maal (44 tot 48 dB) minder wordt versterkt dan het beeldsignaal (*fig. 7*). (De juiste waarde hangt

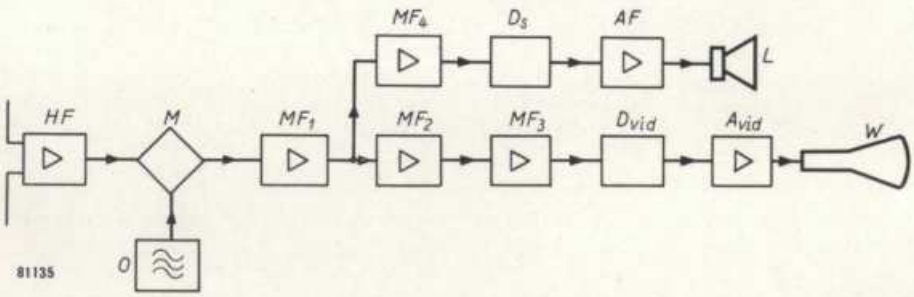

Fig. 6. Blokschema van een ontvanger voor televisiestelsels met amplitudemodulatie voor het geluid. HF hoogfrequentieversterktrap. M mengtrap. O locale oscillator. MF_1 eerste middenfrequentieversterktrap, voor beeld en geluid. MF_2 tweede en MF_3 derde middenfrequentieversterktrap, alleen voor beeld. D_{vid} videodetector. A_{vid} videoversterker. W weergeefbuis. MF_4 middenfrequentieversterktrap geluid. D_s amplitudedetector geluid. AF audioversterker. L luidspreker.

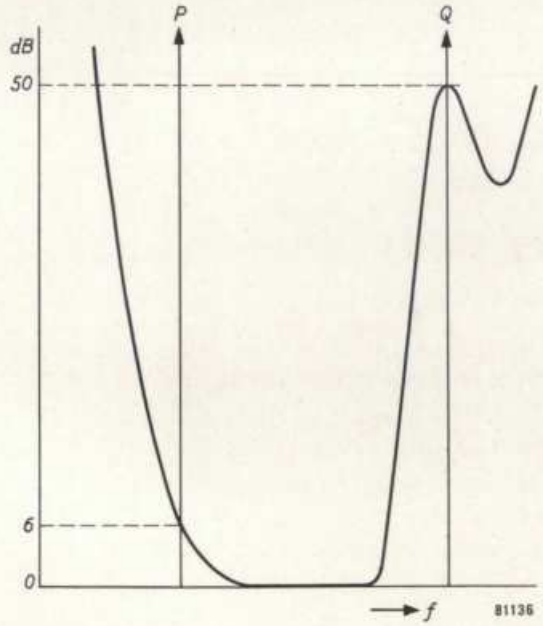

Fig. 7. Selectiviteitskarakteristiek van het gedeelte tot aan de videodetector van een ontvanger voor televisiestelsels met amplitudemodulatie voor het geluid. De versterking in het geluidskanaal moet hier ca. 44 dB kleiner zijn dan die in het beeldkanaal.

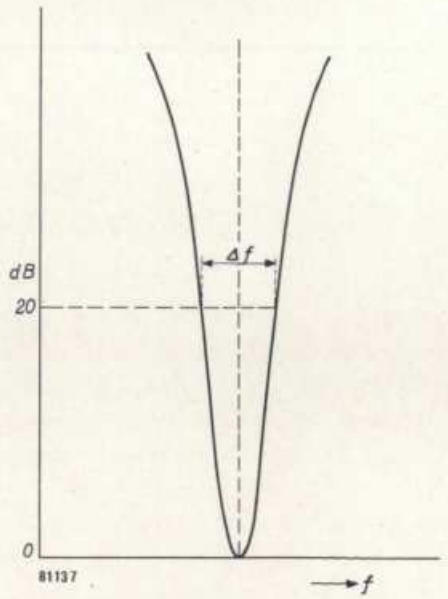

Fig. 8. Selectiviteitskarakteristiek van het gedeelte tot aan de geluidsdetector van een ontvanger voor televisiestelsels met amplitudemodulatie voor het geluid. De breedte Δf bij 20 dB is ongeveer 300 kHz.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

natuurlijk ook hier af van de verhouding tussen de sterkten van het beeld- en het geluidssignaal aan de antenneklemmen van de ontvanger.)

De selectiviteitskarakteristiek van het ontvangergedeelte tot en met de geluidsdetector is geschetst in *fig. 8*. Men ziet dat het afstemmen hier veel kritischer is dan bij interdraaggolfdetectie; bij een misafstemming van een paar honderd kilohertz is hier het geluid weg. Het is dan ook wenselijk maatregelen te nemen tegen frequentiedrift en tegen microfonisch effect van de locale oscillator.

De hinderlijkheid van storende impulsen in het geluid kan men verkleinen door in het audiofrequentiegedeelte een storingsbegrenzer op te nemen, die alle amplitudes tot een bepaald niveau begrenst. Zonder in ingewikkelde schakelingen te vervallen, kan men hiermee echter niet zo ver gaan als bij frequentiemodulatie.

Samenvatting. Na een overzicht van de voornaamste televisienormen die tegenwoordig in gebruik zijn, wordt ingegaan op enige hiermee samenhangende kwesties welke in het bijzonder van belang zijn voor de constructeur van televisieontvangtoestellen. Deze punten zijn:
1) de kanaalbreedte,
2) de richting van de beeldmodulatie, waarbij ter sprake komen de zichtbaarheid van storingen en de invloed van storingen op de synchronisatie en op de automatische versterkingsregeling, en
3) de overbrenging van het geluid, met frequentiemodulatie of met amplitudemodulatie; bij de eerstgenoemde wordt de ontvangmethode met interdraaggolfdetectie („intercarrier sound") behandeld.

ENTROPIE IN WETENSCHAP EN TECHNIEK

I. HET BEGRIP ENTROPIE

door J. D. FAST.

536.75

*De schrijver, die voor de lezers van dit tijdschrift geen onbekende is door zijn talrijke artikelen over metaalkunde, heeft zich uitvoerig met het entropiebegrip beziggehouden en een veelgelezen boek hierover geschreven *). Hij stelt zich voor, in enkele artikelen in dit tijdschrift een inzicht te geven in de betekenis van het entropiebegrip voor allerlei gebieden van wetenschap en techniek, een betekenis die zal blijken niet onder te doen voor die van het energiebegrip. Door de abstracte wijze waarop het entropiebegrip in de klassieke thermodynamica wordt ingevoerd, zijn de meeste onderzoekers en technici helaas veel minder vertrouwd met de entropie dan met de energie. De schrijver schenkt bijzondere aandacht aan de statistische achtergrond van de entropie, waardoor dit begrip een even aanschouwelijke betekenis krijgt als de energie. Het is verrassend te zien in hoe uiteenlopende problemen de entropie een belangrijke rol speelt. Overzichten als het hier aangevangene kunnen tot op zekere hoogte tegemoetkomen aan de behoefte naar synthese, die bij de voortschrijdende specialisering in de exacte wetenschappen zo dringend gevoeld wordt. Het onderhavige, eerste, artikel van de reeks geeft een bevattelijke voorstelling van het wezen der entropie. De volgende artikelen zullen in hoofdzaak toepassingsvoorbeelden brengen.*

Inleiding

Al het gebeuren in de natuur is onderworpen aan de beide hoofdwetten van de thermodynamica. Deze stellen ons niet alleen in staat het maximale nuttige effect van stoommachines te berekenen en voorspellingen te doen over de richting en de maximale opbrengst van chemische reacties, maar laten hun invloed ook op alle andere gebieden van de natuurwetenschappen en de techniek gelden.

Men kan de beide hoofdwetten op vele manieren onder woorden brengen. Oppervlakkig beschouwd, hebben deze verschillende formuleringen soms weinig met elkaar te maken, maar in wezen zijn zij aequivalent. Toegepast op een geïsoleerd systeem, d.i. een systeem dat niet met de rest van de wereld in wisselwerking staat, kunnen zij bijv. als volgt onder woorden worden gebracht: Eerste hoofdwet: De energie van een geïsoleerd systeem is constant. Tweede hoofdwet: De entropie van een geïsoleerd systeem streeft naar een maximum.

De eerste hoofdwet

De eerste hoofdwet, ook wel wet van het behoud van energie genoemd, vindt haar oorsprong in de ervaring dat warmte en arbeid in elkaar kunnen worden omgezet. Is een systeem niet geïsoleerd (men denke bijv. aan een hoeveelheid gas in een cylinder onder een verplaatsbare zuiger), dan kunnen wij er een hoeveelheid warmte dQ aan toevoeren en er de arbeid dA op verrichten. Volgens de eerste hoofdwet moeten wij deze energie-hoeveelheden geheel terugvinden als een toeneming van de inwendige energie U van het systeem:

$$dU = dQ + dA. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I,1)$$

*) J. D. Fast, Entropie, Centen's Uitg. mij., Amsterdam 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Strikt genomen, krijgt het begrip inwendige energie, zolang wij nog niet over atomen hebben gesproken, pas door deze mathematische formulering van de eerste hoofdwet een gedefinieerde betekenis. In het atomistische beeld, waarvan de klassieke thermodynamica onafhankelijk is, is de inwendige energie de som van de kinetische en potentiële energieën van alle elementaire deeltjes waaruit het systeem bestaat.

De inwendige energie hangt slechts af van de toestand van het systeem, dwz. van de druk, de temperatuur, het volume, de chemische samenstelling, de structuur, enz. De voorgeschiedenis van het systeem beïnvloedt haar waarde niet. Men noemt daarom U een toestandsgrootheid. A en Q zijn *geen* toestandsgrootheden. We kunnen immers volgens verg. (I,1) een zelfde verandering dU van de inwendige energie bereiken door bijv. uitsluitend warmte toe te voeren, of door uitsluitend arbeid te verrichten. Men kan derhalve wel spreken van de inwendige energie van een systeem, maar niet van de hoeveelheid arbeid of van de hoeveelheid warmte van dat systeem. Met andere woorden: dA en dQ zijn slechts infinitesimale hoeveelheden arbeid en warmte, het zijn geen differentialen van toestandsfuncties.

De tweede hoofdwet

De thermodynamische definitie van de entropie

Hoewel A geen toestandsgrootheid en dA geen differentiaal is, kunnen we dA in het algemeen schrijven als het product van een intensieve toestandsgrootheid en de differentiaal van een extensieve toestandsgrootheid. Hierbij verstaan wij onder een extensieve grootheid een grootheid die evenredig is met de uitgebreidheid (extensie) van het beschouwde systeem, en onder een intensieve grootheid een grootheid die onafhankelijk hiervan is. Zo kunnen we voor de hiervoor beschouwde volume-arbeid schrijven:

$$dA = -p\,dV,$$

waarin p, de druk van het gas, de intensieve toestandsgrootheid en V, zijn volume, de extensieve toestandsgrootheid is. Zolang met p de inwendige druk bedoeld wordt, geldt deze formule slechts voor een reversibele volumeverandering, dwz. een zodanige verandering dat de uitwendige druk steeds slechts een oneindig klein bedrag van de inwendige druk verschilt.

Op analoge wijze kunnen wij voor dQ schrijven:

$$dQ = T\,dS,$$

waarin T, de temperatuur van het systeem, de intensieve en S, zijn zg. entropie, de extensieve grootheid is. Ook deze formule geldt slechts indien de warmte op reversibele wijze is toegevoerd, dwz. toegevoerd uit een reservoir waarvan de temperatuur slechts oneindig weinig boven die van het gas ligt. We hebben dus

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I,2)$$

Deze formule geeft niet alleen de thermodynamische definitie van de toestandsgrootheid S (en strikt genomen ook van de absolute temperatuur T): zij geeft bovendien de mathematische formulering van de tweede hoofdwet.

Voor de thermodynamisch niet geschoolde lezer zal het entropiebegrip na lezing van het voorgaande nog geheel onduidelijk zijn. Ook mist men nog het verband tussen de gegeven formulering en het bovenvermelde „streven van de entropie naar een maximum". Om licht in deze duisternis te brengen, lijkt het ons een gemakkelijker methode, de zuiver-thermodynamische weg te verlaten en gebruik te maken van atomaire beschouwingen. Pas nadat wij de atomaire betekenis van het entropiebegrip hebben uiteengezet, zullen wij tot de thermodynamische definitie (I,2) van de entropie terugkeren en laten zien hoe zij moet worden gewijzigd om er het „streven naar een maximum" in tot uitdrukking te brengen.

Irreversibele processen

De tweede hoofdwet vindt haar oorsprong in de ervaring dat alle vrijwillig verlopende processen een bepaalde richting hebben, dwz. irreversibel (onomkeerbaar) zijn. Bestaat het hiervóór beschouwde geïsoleerde systeem bijv. uit een vat waarin zich gasvormig neon en helium onder zodanige omstandigheden bevinden dat zij als ideale gassen kunnen worden beschouwd, dan laat de *eerste* hoofdwet alle denkbare ruimtelijke rangschikkingen van de gasmoleculen toe: het heeft op de energie van het systeem niet de minste invloed als er concentratieverschillen of eventueel druk- en temperatuurverschillen tussen verschillende delen van het mengsel optreden. De ervaring echter leert, dat, welke de begintoestand ook moge zijn, de eindtoestand die het systeem aanneemt als men het aan zichzelf overlaat (de „evenwichtstoestand"), steeds die is waarbij de gassen homogeen gemengd en de druk en de temperatuur overal dezelfde zijn. Na het bereiken van deze eindtoestand keert het systeem nooit meer vanzelf in één van zijn vroegere toestanden terug.

Waarop berust in het beschouwde geval de neiging tot een homogene vermenging? Mogen we

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zeggen dat de helium- en de neonatomen een „voorkeur" voor de homogene verdeling hebben en, zo ja, waarop berust dan deze voorkeur?

Om deze vragen te beantwoorden, vervangen we in onze gedachten de helium- en de neonatomen door een gering aantal witte en rode biljartballen (bijv. 50 + 50). We kiezen als begintoestand een bepaalde regelmatige verdeling der ballen in het vat (*fig. 1*), en we imiteren de warmtebeweging der atomen door het vat gedurende enige tijd flink te schudden. De ervaring leert dat men na het schudden nooit meer de geordende begintoestand terugvindt,

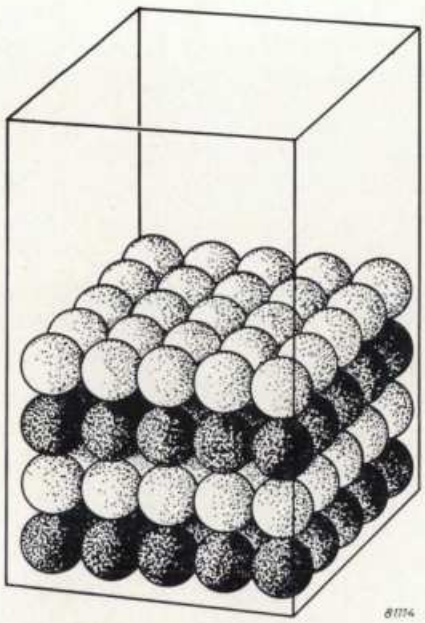

Fig. 1. Een regelmatige rangschikking van witte en rode biljartballen.

maar steeds een ongeordende verdeling van de witte en rode ballen. Toch moet men wel aannemen dat elke afzonderlijke ongeordende verdeling precies even waarschijnlijk of onwaarschijnlijk is als de uitgangsverdeling. De kwestie is echter — en hiermee raken we meteen de kern van het probleem — dat er zoveel meer onregelmatige dan regelmatige verdelingen mogelijk zijn dat practisch alleen de onregelmatige bij de schudproeven zullen optreden. We zullen dit aan de hand van een eenvoudige berekening toelichten.

Een statistische berekening

Indien de 100 ballen alle onderscheidbaar waren, bijv. doordat ze van cijfers zijn voorzien, dan zouden we ze op $100 \times 99 \times 98 \times \ldots \times 2 \times 1 = 100!$ verschillende manieren op de 100 beschikbare plaatsen in het vat kunnen plaatsen. Doordat in werkelijkheid de 50 rode ballen niet van elkaar te onderscheiden zijn (niet van cijfers voorzien zijn), laat een onderlinge verwisseling van twee willekeurige rode ballen de rangschikking ongewijzigd, zodat het aantal voor ons oog onderscheidbare mogelijke rangschikkingen m veel kleiner is. Dit aantal is toch nog enorm groot. Het wordt, aangezien ook de 50 witte ballen onderling ononderscheidbaar zijn, gegeven door

$$m = \frac{100!}{50!\,50!} = 0{,}08 \times 2^{100} = 1{,}01 \times 10^{29}.$$

Het gekozen aantal ballen is te gering om hier de zg. formule van Stirling in haar ruwste benadering

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad . \; . \; . \; . \; (I,3)$$

toe te passen. Deze geeft namelijk, zoals men gemakkelijk constateert, voor m de waarde

$$m = 2^{100} = 1{,}26 \times 10^{30},$$

dwz. een waarde die meer dan een factor twaalf te groot is. Direct is ook in te zien dat het aantal 2^{100} niet alleen alle rangschikkingen van 50 witte en 50 rode ballen omvat, maar alle rangschikkingen van 100 ballen waarbij aan de verhouding der rode en witte geen enkele beperking is opgelegd, dus ook alle rangschikkingen van 49 witte en 51 rode, van 48 witte en 52 rode, enz. Zonder beperking heeft men immers voor de eerste plaats die met een bal bezet wordt, de keuze uit twee mogelijkheden (wit of rood). Bij het bezetten van twee plaatsen kan elk der twee kleuren met elk der twee kleuren gecombineerd worden, zodat men 2^2 mogelijkheden heeft (w-w, w-r, r-w en r-r), enz.

Volgens de uitkomst $m = 10^{29}$ moet men gemiddeld 10^{29} maal schudden om een zeer bepaalde verdeling van de ballen te krijgen. Schudt men telkens slechts gedurende één minuut, dan betekent dit gemiddeld meer dan 10^{23} jaren schudden om een bepaalde verdeling te zien optreden. Het bovengenoemde ervaringsfeit is hiermee begrijpelijk gemaakt: de kans om na het schudden een volkomen regelmatige verdeling aan te treffen, bijv. één waarbij de witte en rode ballen in afzonderlijke lagen aanwezig zijn, of één waarbij de witte ballen uitsluitend rode en de rode uitsluitend witte als naaste buren hebben, is vrijwel nihil, gezien het betrekkelijk geringe aantal regelmatige verdelingen vergeleken met het aantal g der onregelmatige verdelingen ($g \approx m$).

De voorgaande beschouwingen hadden betrekking op het geringe aantal van 100 ballen. Keren we weer terug naar ons gasmengsel en onderstellen we dat het uit 0,5 gramatoom Ne en 0,5 gramatoom He bestaat, dan bevat het in totaal $N_0 = 0{,}6 \times 10^{24}$ atomen. Een overeenkomstige berekening als hier-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

vóór voor 100 „atomen" werd uitgevoerd, levert nu voor m de waarde

$$m = \frac{N_0!}{\{(1/2 N_0)!\}^2} = 2^{N_0-40} = 10^{2\times 10^{23}-12}.$$

We kunnen het getal 40 in de exponent van 2 volkomen verwaarlozen ten opzichte van $N_0 = 6 \times 10^{23}$; het getal van Avogadro is slechts in zo weinig decimalen bekend dat het physisch zelfs zinloos zou zijn een onderscheid te willen maken tussen N_0 en N_0—40. We kunnen dus schrijven:

$$m \approx 2^{N_0}$$

en dit is volgens het voorgaande niets anders dan het totale aantal rangschikkingen van N_0 atomen van twee soorten. Met andere woorden: bij grote waarden van N treedt er bij de verhouding 1 : 1 een zo scherp maximum in het aantal rangschikkingen als functie van de „mengverhouding" op dat het practisch geen verschil maakt of we met het bij dit maximum behorende of met het totale aantal rangschikkingen rekenen. Het is van groot belang dat de benaderingsformule (I,3) eveneens het antwoord $m = 2^{N_0}$ geeft. Voor de aantallen atomen waarmee men in de practijk steeds te maken heeft, is deze formule dus volkomen bevredigend.

Een aantal 2^{N_0} is overigens zo duizelingwekkend groot dat het zich geheel aan het menselijk voorstellingsvermogen onttrekt. Het aantal ordelijke rangschikkingen van de atomen is ten opzichte van dit totale aantal m weer te verwaarlozen klein.

Macro- en microtoestanden

Zoals wij reeds vermeld hebben, moet men wel aannemen dat bij onze schudproef alle $m = 10^{29}$ rangschikkingen van de ballen (alle „microtoestanden") dezelfde waarschijnlijkheid w bezitten:

$$w = \frac{1}{m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I,4)$$

De verschillende microtoestanden kunnen tot groepen („macrotoestanden") worden samengevoegd, elk gekenmerkt door een bepaalde graad van wanorde. Een regelmatige verdeling, zoals in fig. 1 is afgebeeld, is maar op één wijze, of, als men wil, op twee wijzen, mogelijk (horizontale lagen w-r-w-r of r-w-r-w). Hetzelfde geldt voor een schaakbordsgewijze verdeling waarbij elke rode bal slechts witte en elke witte slechts rode als naaste buren heeft. In een ordelijke verdeling kan een „fout" worden geïntroduceerd door een rode en een witte bal onderling te verwisselen. Aangezien men elk der 50 witte met elk der 50 rode ballen kan verwisselen, omvat deze macrotoestand met één fout 2500, of als men wil 5000, microtoestanden. Voert men het aantal fouten tot twee of meer op, dan ontstaan macrotoestanden die aanzienlijk meer microtoestanden omvatten. De waarschijnlijkheid W van elke macrotoestand wordt bepaald door het aantal microtoestanden of realiseringsmogelijkheden g dat aan die toestand beantwoordt:

$$W = \frac{g}{m}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I,5)$$

We kunnen de betekenis van formule (I, 5) aan een zeer eenvoudig voorbeeld verduidelijken. Bij het dobbelen met een normale dobbelsteen wordt de waarschijnlijkheid van de „macrotoestand" *even*, omvattend de drie „microtoestanden" 2, 4 en 6, gegeven door

$$w \text{ (even)} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2},$$

indien tenminste alle zes kenmerken van de dobbelsteen gelijke waarschijnlijkheid hebben, dwz. indien de dobbelsteen goed geconstrueerd is.

Ook in het atomaire beeld kunnen wij de verschillende atomaire configuraties of microtoestanden tot groepen samenvatten, die wij met het woord macrotoestanden aanduiden en waarvan de waarschijnlijkheid door formule (I, 5) wordt gegeven. De keuze van de groepen wordt bepaald door de eigenschappen van het beschouwde systeem en door de aard van het gestelde probleem.

Passen we het voorgaande op het reeds beschouwde mengsel van ideale gassen toe, dan zal het duidelijk zijn dat dit op een bepaald tijdstip in één bepaalde *micro*toestand verkeert. Door de bewegingen der gasmoleculen verandert deze microtoestand echter voortdurend. Men kan aannemen dat alle ruimtelijke rangschikkingen (microtoestanden) die in het beschikbare volume mogelijk zijn, in de loop des tijds worden doorlopen. Die MACROtoestand [1]) waarin de gassen, zover de grenzen van onze zintuigelijke waarneming reiken, homogeen vermengd en uniform van dichtheid zijn, omvat echter zo ontzaglijk veel meer microtoestanden dan die van alle andere macrotoestanden bij elkaar, dat hij na een korte wachttijd steeds met uitsluiting van al die andere geconstateerd wordt. Men noemt hem de evenwichtstoestand, omdat hij zich steeds vanzelf instelt, van welke beginverdeling men ook uitgaat. Deze evenwichtstoestand is tevens de toestand van maximale entropie.

[1]) Onder een macrotoestand verstaan wij in dit artikel elke bundeling van microtoestanden. Men kan er echter ook een thermodynamische toestand onder verstaan, die door een gering aantal macroscopische grootheden, zoals temperatuur, druk, volume, enz. gekarakteriseerd wordt. Dergelijke MACROtoestanden, die in het algemeen vele macrotoestanden omvatten, duiden wij aan met MACRO in hoofdletters. De MACROtoestanden zijn physisch van elkaar te onderscheiden, de macrotoestanden in het algemeen niet.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fluctuatieverschijnselen

Het antwoord op de onder het hoofd *Irreversibele processen* gestelde vragen, betrekking hebbende op de neiging van twee of meer gassen om zich homogeen te vermengen, moet blijkbaar luiden dat de homogene vermenging juist daarom spontaan ontstaat omdat er *geen* voorkeur voor bepaalde *micro*toestanden is. Ook in de evenwichtstoestand doorloopt het systeem nog voortdurend de ene *micro*toestand na de andere, maar in het algemeen zijn deze macroscopisch niet van elkaar te onderscheiden. Slechts onder zeer bepaalde omstandigheden kunnen de schommelingen om de toestand van maximale entropie worden waargenomen. Zo onthult de blauwe kleur van de hemel het optreden van plaatselijke fluctuaties in de dichtheid van de lucht, terwijl ook de bekende Brownbeweging in colloïdale suspensies op de onregelmatige thermische bewegingen der moleculen berust.

Een analoog fluctuatieverschijnsel treedt op door de thermische bewegingen der electronen in een geleider. Hierdoor ontstaan tussen de uiteinden van een weerstand spontaan zeer kleine wisselspanningen. De over een grote tijd gemiddelde waarde van de spanning is natuurlijk nul, de gemiddelde waarde van het kwadraat van de spanning daarentegen niet. Men duidt het verschijnsel als thermische ruis aan, omdat de wisselspanningen na voldoende versterking als geruis in een luidspreker hoorbaar kunnen worden gemaakt. Men kan de spontane spanningsfluctuaties in componenten met verschillende frequenties ontleden. Nyquist heeft in 1928 aangetoond, dat met uitzondering van de zeer hoge frequenties, alle frequenties even sterk in het fluctuatiespectrum optreden. Hij toonde verder aan, dat men het effect van de fluctuaties in een electrisch netwerk kan berekenen door in serie met elke weerstand een denkbeeldige electromotorische kracht E aan te brengen, zodanig dat $\overline{E^2} = 4kTW\Delta\nu$. Hierin is k de constante van Boltzmann, T de absolute temperatuur, W de weerstand en $\Delta\nu$ het onder de gegeven omstandigheden optredende gebied van frequenties (de bandbreedte). Voor een netwerk, bestaande uit een weerstand W en een daaraan parallel geschakelde capaciteit C, berekent men op deze wijze een gemiddeld spanningskwadraat $\overline{V^2} = kT/C$. Dit is geheel in overeenstemming met de wet van de aequipartitie der energie, volgens welke $^1/_2\, C\, \overline{V^2} = {}^1/_2 kT$.

Aan de hand van het juist genoemde vervangingsschema kan men gemakkelijk aantonen, dat een weerstand maximaal een ruis met een vermogen $kT\Delta\nu$ kan afleveren. Dit geldt niet alleen voor een gewone weerstand, maar ook voor een antenne of kabel waarin geen reflecties aan de einden optreden. Op iedere signaalspanning is derhalve een ruisspanning gesuperponeerd. Het fluctuerend karakter van deze ruisspanning maakt het onmogelijk fijne details in de signaalspanning nauwkeurig waar te nemen; het stelt een natuurlijke grens aan de mogelijkheid met behulp van electrische signalen „informatie" over te brengen. Wij komen hierop in het laatste artikel van deze reeks terug.

Quantumtoestanden

In het voorgaande is in hoofdzaak aandacht geschonken aan het aantal microtoestanden dat met de menging van twee soorten deeltjes samenhangt. Van groter belang nog zijn de microtoestanden die op de thermische energie berusten.

Wij denken aan een groep onderling gelijke atomen die ofwel een kristal vormen ofwel als gas in een bepaald volume zijn opgesloten. In het kristal staat elk deeltje een volume van de orde van grootte van 10^{-23} cm^3 ter beschikking, waarin het zijn thermische trillingen uitvoert; in het gas kan elk deeltje zijn bewegingen in het gehele gasvolume van bijv. 10^2 of 10^3 cm^3 uitvoeren.

De moderne physica leert dat een deeltje, opgesloten in een beperkte ruimte, slechts in bepaalde quantumtoestanden kan verkeren. Met elke quantumtoestand corresponderen een bepaalde energie van het deeltje en een bepaalde golffunctie, die in verband kan worden gebracht met de waarschijnlijkheid om het deeltje in de verschillende delen van de beschikbare ruimte aan te treffen. Een van de centrale problemen in de statistische thermodynamica is dat van het bepalen van de verdeling van een systeem van N identieke deeltjes over de verschillende quantumtoestanden van het systeem bij een gegeven waarde van de totale energie U. Bij deze bepaling gaat men uit van de hypothese dat alle microtoestanden, analoog aan ons ballenvoorbeeld, een gelijke a priori waarschijnlijkheid bezitten. De successen van de statistische thermodynamica vormen een bevestiging van deze hypothese.

Om de verschillende mogelijkheden van verdeling over de beschikbare quantumtoestanden te demonstreren, beschouwen we een sterk vereenvoudigd model van een vaste stof, een zg. Einstein vaste stof, waarin de atomen practisch onafhankelijk van elkaar hun thermische trillingen uitvoeren. Daar er voor de instelling van het thermische evenwicht toch een zekere wisselwerking nodig is, wordt het bestaan van een te verwaarlozen kleine koppeling tussen de atomen ondersteld, welke koppeling ze in staat stelt tot onderlinge uitwisseling van energie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Voorlopig willen wij ervan afzien dat een atoom in een vaste stof *drie* trillingsvrijheidsgraden heeft. Wij reduceren dit aantal in ons model tot één en hebben dan te maken met een geschematiseerde vaste stof waarin de atomen zich als lineaire harmonische oscillatoren gedragen, die rondom vaste centra hun trillingen uitvoeren. De centra zijn volgens de punten van een kristalrooster in de ruimte gerangschikt. De energieniveaus van de beschouwde, gelocaliseerde, oscillatoren zijn volgens de quantummechanica aequidistant, dwz. boven hun laagste energie ε_0 kunnen zij energiebedragen $\varepsilon_1 = h\nu$, $\varepsilon_2 = 2h\nu$ enz. opnemen, waarbij ν de frequentie van hun eigentrillingen en h de constante van Planck is. Elk energieniveau correspondeert met één bepaalde quantumtoestand van een deeltje.

Wij kiezen het aantal oscillatoren eerst zeer klein, en wel beschouwen we er 25, voorgesteld door één der vier horizontale lagen ballen van gelijke kleur in fig. 1. Bij het absolute nulpunt van de temperatuur bevinden de oscillatoren zich alle in de toestand van laagste energie ε_0, dwz. op het onderste energieniveau. Om de temperatuur te doen stijgen, moet er energie aan worden toegevoerd. Hierdoor worden deeltjes vanuit de laagste in hogere quantumtoestanden, dwz. op hogere energieniveaus gebracht. Wat in onze beschouwingen van belang is, is weer het aantal verschillende wijzen waarop de verdeling van de energie mogelijk is. Voeren we 25 energiequanta $h\nu$ aan de 25 oscillatoren toe, hetzij door toevoer van warmte $\mathrm{d}Q$, hetzij door arbeid $\mathrm{d}A$ op het systeem te verrichten, dan moeten we dus zoeken naar het aantal wijzen waarop de energie $\mathrm{d}U = 25\,h\nu$ over de oscillatoren kan worden verdeeld. Evenmin als bij de hiervóór beschreven schudproef, bekommeren wij ons er hier om dat het beschouwde systeem eigenlijk te klein is om er met vrucht statistisch-thermodynamische beschouwingen op toe te kunnen passen. Voorlopig willen wij slechts de wijze van tellen demonstreren.

Ontvangt elk der oscillatoren één quantum, dan schept een verwisseling van twee atomen geen nieuwe toestand. De gelijkmatige verdeling van de energie is, met andere woorden, slechts op één wijze te realiseren: zij representeert één microtoestand en zal daardoor slechts uiterst zelden optreden. Geheel anders is het bij een minder regelmatige verdeling. Als voorbeeld van zo'n verdeling beschouwen we de volgende, schematisch weergegeven in *fig. 2*. De zes oscillatoren op de plaatsen *C*3, *C*4, *C*5, *D*1, *D*2, *D*3 hebben elk één quantum opgenomen, de vier oscillatoren op *D*4, *D*5, *E*1, *E*2 elk twee quanta, de twee oscillatoren op *E*3, *E*4 elk drie quanta en de oscillator op *E*5 vijf quanta. De overige twaalf oscillatoren hebben geen energie opgenomen. Aangezien elke oscillator zijn eigen plaats in het „kristal" heeft, schept een verwisseling van twee oscillatoren in verschillende quantumtoestanden een nieuwe microtoestand. (In een gas, waarin elk deeltje het gehele gasvolume ter beschikking heeft, is dit niet zo.)

	A	B	C	D	E
1	0	0	0	1	2
2	0	0	0	1	2
3	0	0	1	1	3
4	0	0	1	2	3
5	0	0	1	2	5

81115

Fig. 2. Schematische voorstelling van een bepaalde verdeling van 25 energiequanta over 25 oscillatoren. Ieder vakje in de figuur correspondeert met één oscillator. Het daarin geschreven getal geeft het aantal quanta per oscillator aan. Deze getallen kunnen op ca. 10^{12} verschillende manieren over het diagram worden verdeeld; hierbij komt elke verdeling met één microtoestand overeen. Het totale aantal mogelijke verdelingen van 25 quanta over 25 oscillatoren is nog aanzienlijk groter, nl. ca. 6×10^{13}.

Het aantal verdelingen waarbij zes *willekeurige* oscillatoren elk één quantum hebben opgenomen, vier elk twee, twee elk drie en één oscillator vijf quanta, wordt dus gegeven door

$$g = \frac{25!}{12!\,6!\,4!\,2!\,1!} = 9{,}4 \times 10^{11}.$$

In plaats van te spreken van een verdeling van 25 quanta over 25 oscillatoren op de wijze zoals wij hiervoor deden, kunnen wij natuurlijk ook zeggen dat de 25 oscillatoren zodanig over de beschikbare energieniveaus zijn verdeeld dat 12 zich op het laagste niveau bevinden, 6 op niveau 1, enz. We krijgen dan het schema van *fig. 3*. Aangezien de

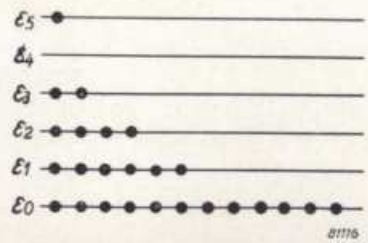

Fig. 3. Macrotoestand, omvattende de 10^{12} microtoestanden waarover in het onderschrift van fig. 2 wordt gesproken.

plaatsen *A*1, *A*2, enz. van de oscillatoren niet uit de figuur kunnen worden afgeleid, correspondeert de figuur met een macrotoestand omvattende de besproken circa 10^{12} microtoestanden, waarvan er één door fig. 2 wordt aangeduid.

Waarschijnlijkste macrotoestand en totaal aantal microtoestanden

De algemene uitdrukking voor het aantal micro-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

toestanden, behorende bij een bepaalde macrotoestand van onze geschematiseerde vaste stof, wordt blijkens het voorgaande gegeven door

$$g = \frac{N!}{n_0!\, n_1!\, n_2! \ldots}, \quad \ldots\ldots \text{(I,6)}$$

waarin N het aantal oscillatoren is, terwijl de reeks n_0, n_1, n_2, ... de bezettingsgetallen der energieniveaus geeft, dwz. de aantallen oscillatoren met de energieën ε_0, ε_1, ε_2, ... (vgl. fig. 3, waarin $n_0 = 12$, $n_1 = 6$, enz.). Slechts die reeksen zijn toegelaten die voldoen aan de nevenvoorwaarden

$$\Sigma n_i = N, \quad \ldots\ldots \text{(I,7)}$$

$$\Sigma n_i \varepsilon_i = U, \quad \ldots\ldots \text{(I,8)}$$

waarin $U = qhv$ de totale, van het absolute nulpunt af, toegevoerde energie is (q = aantal opgenomen quanta).

De waarschijnlijkste macrotoestand is volgens (I, 5) degene die het grootste aantal microtoestanden omvat. Zonder op de berekening in te gaan, delen wij mede dat dit maximum in g (onder inachtneming van de nevenvoorwaarden (I, 7) en (I, 8)) optreedt als de bezettingsgetallen n_0, n_1, n_2, ... volgens een meetkundige reeks afnemen. Voor het beschouwde getallenvoorbeeld geeft fig. 3 de waarschijnlijkste macrotoestand.

Verschillende macrotoestanden worden door verschillende reeksen n_i gekenmerkt. Het totale aantal microtoestanden m wordt gegeven door de som van alle uitdrukkingen van de vorm (I, 6) die aan de nevenvoorwaarden (I, 7) en (I, 8) voldoen. In het beschouwde geval kunnen we m ook op een veel eenvoudiger wijze berekenen door direct het aantal microtoestanden van die MACROtoestand te tellen die door het aantal oscillatoren N en de energie U ($= qhv$) bepaald wordt. We stellen ons voor dat we de q quanta en N—1 van de N oscillatoren in willekeurige volgorde „los van elkaar" op een rechte lijn plaatsen. Aan het rechtereind plaatsen we de laatste, de N^e oscillator. Beschouwen we de quanta die zich tussen twee oscillatoren bevinden, als bij de oscillator aan de rechterkant behorend, dan representeert elke volgorde een volledige verdeling, aangezien immers de laatste plaats rechts steeds door een oscillator wordt ingenomen. Het gezochte totale aantal microtoestanden wordt dus gegeven door het aantal verschillende wijzen waarop de genoemde plaatsing op een rechte lijn mogelijk is. Dit aantal kan onmiddellijk worden opgeschreven door te bedenken dat de laatste oscillator aan de mogelijke onderlinge verschikkingen niet meedoet, en dat zowel de onderlinge verwisseling van twee oscillatoren als die van twee quanta een rangschikking ongewijzigd laat:

$$m = \frac{(q + N - 1)!}{q!\,(N-1)!}. \quad \ldots\ldots \text{(I, 9)}$$

Passen we deze formule toe op het hiervóór beschouwde numerieke voorbeeld, dan vinden we:

$$m = \frac{(25 + 24)!}{25!\,24!} = 6{,}3 \times 10^{13}.$$

Bij beide beschouwde problemen, het mengen van twee soorten deeltjes en het verdelen van quanta over gelocaliseerde oscillatoren, kunnen wij, indien het aantal deeltjes, resp. quanta en oscillatoren, zeer groot is, het aantal microtoestanden van de waarschijnlijkste toestand zonder bezwaar vervangen door het totale aantal microtoestanden. De reden hiervan is dezelfde als die waarom we in het voorgaande 2^{N_0-40} door 2^{N_0} mochten vervangen, hoewel het ene getal een factor 2^{40} groter is dan het andere. Een aanzienlijke versterking van het argument treedt op door het feit dat wij, zoals uit het volgende zal blijken, niet zozeer zijn geïnteresseerd in g en m zelf, als wel in de natuurlijke logarithmen van deze grootheden. Weliswaar wordt g_{max}/m steeds kleiner bij een stijgend aantal deeltjes, maar $(\ln g_{max})/(\ln m)$ nadert steeds meer tot 1. Wij willen dit demonstreren door de genoemde quotienten te berekenen voor drie verschillende bezettingen van de drie laagste niveaus, en wel voor de volgende aantallen oscillatoren N en quanta q:

	1	2	3
N	111	1110	11100
q	12	120	1200

De waarschijnlijkste verdelingen worden in deze drie gevallen gegeven door de bezettingsgetallen:

	1	2	3
n_0	100	1000	10000
n_1	10	100	1000
n_2	1	10	100

Met behulp van (I, 6) en (I, 9) berekenen we, gebruik makende van nauwkeuriger waarden voor de faculteiten dan via (I, 3) worden verkregen [2]):

N	g_{max}	m	g_{max}/m	$(\ln g_{max})/(\ln m)$
111	$5{,}2 \cdot 10^{15}$	$1{,}3 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{-1}$	0,975
1110	$1{,}0 \cdot 10^{168}$	$2{,}5 \cdot 10^{169}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,992
11100	$3{,}6 \cdot 10^{1699}$	$8{,}7 \cdot 10^{1705}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,996

[2]) Wij maakten bij het berekenen gebruik van de nauwkeuriger benaderingsformule $n! = \frac{n^n}{e^n} \sqrt{2\pi n}$.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Echte kristallen bevatten gewoonlijk minstens 10^{20}, meestal 10^{21} à 10^{24} atomen. Voor dergelijke aantallen oscillatoren is m ontzaglijk veel groter dan g_{max}, terwijl tegelijkertijd het verschil tussen $\ln g_{max}$ en $\ln m$ volkomen te verwaarlozen is.

De statistische (atomaire) definitie van de entropie

De toestand van grotere entropie, waarnaar een systeem volgens de tweede hoofdwet streeft, is blijkens het voorgaande een MACROtoestand met een groter aantal realiseringsmogelijkheden, dwz. een waarschijnlijker toestand. De statistische definitie van de entropie, die dit tot uitdrukking brengt, luidt

$$S = k \ln g, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I,10)$$

waarin g het aantal microtoestanden uit formule (I,5) en k de constante van Boltzmann is, gegeven door

$$k = R/N_0 \ldots\ldots\ldots \quad (I,11)$$

(R = gasconstante, N_0 = getal van Avogadro).

Zoals in het voorgaande uitvoerig is besproken, mag men in vele gevallen g voor de waarschijnlijkste toestand zonder bezwaar door m, het totale aantal microtoestanden, vervangen en dus ook zetten:

$$S = k \ln m \ldots\ldots\ldots \quad (I,12)$$

Het berekenen van entropieën langs statistische weg komt volgens het voorgaande neer op het tellen van aantallen microtoestanden. Als voorbeeld van zo'n telling willen we nog de toeneming van de entropie berekenen die optreedt bij de isotherme volumevergroting van een ideaal gas. Zouden wij dit doen door uit te gaan van de quantumtoestanden der moleculen, dan is de afleiding tamelijk gecompliceerd, aangezien in de quantumtheorie elke microtoestand zowel op de energie als op de ruimtelijke verdeling der moleculen betrekking heeft (zie hiervóór) en aangezien de afstanden der energieniveaus door de volumevergroting veranderen (kleiner worden). Het is in het beschouwde geval geoorloofd en eenvoudiger, op klassieke wijze het aantal mogelijke rangschikkingen der moleculen in de beschikbare ruimte en hun verdeling over de verschillende snelheden afzonderlijk te beschouwen. De entropie, die met de verdeling over de snelheden samenhangt, verandert bij een isotherme volumevergroting niet. De te berekenen toeneming van de entropie wordt geheel bepaald door de grotere ruimte die ter beschikking van de moleculen komt.

We verdelen in gedachten het volume waarin het gas zich bevindt, in zeer vele even grote hokjes, die zo klein zijn dat verreweg het grootste gedeelte der hokjes leeg is, terwijl een geringe fractie één gasmolecuul bevat. Door de thermische beweging zijn steeds andere hokjes bezet. Zijn er z hokjes en n moleculen, dan zijn er n bezette en $(z-n)$ onbezette hokjes. Aangezien zowel de onderlinge verwisseling van twee lege als die van twee bezette hokjes een verdeling ongewijzigd laat, wordt het totale aantal microtoestanden gegeven door

$$m = \frac{z!}{n!\,(z-n)!}, \quad \ldots\ldots \quad (I,13)$$

of gebruik makend van formule (I,3):

$$\ln m = z \ln z - n \ln n - (z-n) \ln (z-n).$$

Uitwerking van deze formule onder gebruikmaking van de benadering $\ln (1-n/z) = -n/z$ voor $n/z \ll 1$ geeft:

$$\ln m = n \ln \frac{z}{n} + n. \quad \ldots \quad (I,14)$$

Maken we het volume $r = V_2/V_1$ maal zo groot, dan moet z in de formule door rz worden vervangen. De toeneming van de entropie wordt dus volgens (1, 12) gegeven door

$$\Delta S = k \ln m_2 - k \ln m_1 = kn \ln \frac{rz}{n} - kn \ln \frac{z}{n} =$$

$$= kn \ln r = kn \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Dus voor 1 grammolecuul gas, in verband met (I,11):

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad \ldots\ldots \quad (I,15)$$

De twee definities van de entropie

We hebben met de formules (I,2) en (I,10) resp. (I,12) twee definities van de entropie gegeven die op het eerste gezicht weinig of niets met elkaar te maken hebben en zelfs tot tegenstrijdige conclusies schijnen te leiden. Laten we bijv. het volume van een grammolecuul ideaal gas twee maal zo groot worden, door de ruimte waarin het zich bevindt, met een even grote geëvacueerde ruimte in verbinding te brengen, dan neemt de entropie volgens (I,15) toe, maar een stroming van warmte in of uit het systeem treedt niet op. Op het eerste gezicht zou men dus kunnen menen dat de toepassing van formule (I,2) tot een entropieverandering nul zou leiden.

Bij nader inzien is het echter duidelijk dat we formule (I,2) niet zo maar op dit typisch irreversibele proces mogen toepassen. De formule geldt immers slechts voor reversibele processen en we

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zullen dus, om de entropieverandering te kunnen berekenen, een reversibele weg moeten bedenken die van dezelfde begintoestand naar dezelfde eindtoestand voert. Een dergelijke weg is de volgende. We brengen het gas in een cylinder die voorzien is van een wrijvingsloos verplaatsbare zuiger en we laten de expansie in een ruimte van constante temperatuur zodanig plaatsvinden dat de tegendruk van de zuiger steeds slechts oneindig weinig verschilt van de gasdruk. Het proces wordt in dit geval reversibel of omkeerbaar genoemd, omdat het systeem in elk stadium van de verandering in evenwicht verkeert, zodat een oneindig kleine verandering van de tegendruk voldoende is om de richting van het proces om te keren.

Bij de reversibele expansie verricht het ideale gas arbeid op de omgeving, welke gegeven wordt door

$$\int \mathrm{d}A = -\int p\,\mathrm{d}V.$$

(Op een systeem verrichte arbeid en eraan toegevoerde warmte noemt men per afspraak positief). Aangezien de inwendige energie van het gas door de isotherme expansie niet verandert, zal volgens (I,1) een hoeveelheid warmte uit de omgeving worden opgenomen, gegeven door

$$\int \mathrm{d}Q = +\int p\,\mathrm{d}V.$$

De entropieverandering wordt volgens (I,2) gegeven door

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p\,\mathrm{d}V}{T} = \int_{V_1}^{V_2} R\,\frac{\mathrm{d}V}{V},$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

in volkomen overeenstemming met (I,15).

Dezelfde entropieverandering moet optreden bij de irreversibele uitzetting van V_1 tot V_2, en wel omdat S een toestandsgrootheid is. Bij deze irreversibele toestandsverandering wordt echter geen warmte met de omgeving uitgewisseld, zodat

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

en dit geldt algemeen voor alle irreversibele processen. Voor de tweede hoofdwet kunnen we dus, meer algemeen dan (I,2), schrijven:

$$\mathrm{d}S \geqq \frac{\mathrm{d}Q}{T}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{I},2')$$

waarin het gelijkteken van toepassing is op een reversibele toestandsverandering en het ongelijkteken op een irreversibele toestandsverandering.

Voor een afgesloten systeem is steeds $\mathrm{d}Q = 0$ en dus volgens (I,2') $\mathrm{d}S \geqslant 0$. Formule (I,2') geeft dus de mathematische formulering van de in de inleiding gegeven omschrijving van de tweede hoofdwet, volgens welke de entropie in een afgesloten systeem naar een maximum streeft. Juist de omstandigheid dat een geïsoleerd systeem in de begrippen der thermodynamica naar een maximale waarde van zijn entropie en tegelijkertijd in het atomaire beeld naar een toestand met een maximaal aantal realiseringsmogelijkheden g streeft, deed in de vorige eeuw de gedachte opkomen (Boltzmann) dat er een functioneel verband tussen S en g moet bestaan. Dit verband kon niet anders dan van logarithmische aard zijn, aangezien de entropie een additieve en het aantal realiseringsmogelijkheden een multiplicatieve grootheid is. Dit laatste is in het voorgaande reeds duidelijk naar voren gekomen. Dat S een additieve grootheid is, volgde onmiddellijk uit het feit dat de hoeveelheid warmte die nodig is om twee gescheiden, maar als één systeem beschouwde, systemen $A + B$ op reversibele wijze van T tot $T + \mathrm{d}T$ te verwarmen, de som is van de hoeveelheden warmte die nodig zijn om A en B elk afzonderlijk deze temperatuurstijging te doen ondergaan (vergelijk formule (I,2)). De waarde van de evenredigheidsconstante k in (I,10) resp. (I,12) volgde daarna onmiddellijk uit de beschreven toepassing op een ideaal gas.

Een andere formule voor de entropie

Volgens formule (I,6) kunnen we voor de entropie van een systeem van N oscillatoren met bezettingsgetallen n_i ook schrijven:

$$S = k \ln g = k\,[N \ln N - \Sigma\, n_i \ln n_i].$$

Wegens $N = \Sigma\, n_i$ kunnen we ook schrijven:

$$S = -k\,\Sigma\, n_i \ln n_i/N$$

en voor de entropie per oscillator:

$$s = -k\,\Sigma\, p_i \ln p_i, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{I},16)$$

waarin de breuken $p_i = n_i/N$ de fracties van het aantal oscillatoren aanduiden die zich op de verschillende energieniveaus i bevinden.

In enkele thermodynamicaboeken kiest men de laatste formule als definitie van de statistische entropie. Buiten het domein van de statistische thermodynamica wordt een entropieformule van de gedaante (I,16) gebruikt in de zg. communicatietheorie. De grootheden p_i hebben dan betrekking op de waarschijnlijkheden dat bepaalde mogelijke gebeurtenissen optreden. We komen hierop in het laatste artikel (artikel IV) van deze reeks terug.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Rechtvaardiging van de gegeven formules

We zijn in het voorgaande vrijwel niet ingegaan op de historische weg waarlangs men tot de mathematische formuleringen

$$dU = dQ + dA, \quad \ldots\ldots \quad (I,1)$$

$$TdS \geqq dQ \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I,2')$$

van de beide hoofdwetten is gekomen. Het is tegenwoordig logisch het meest bevredigend, de geldigheid van deze relaties te postuleren en hun rechtvaardiging te zien in het feit dat alle conclusies die eruit zijn afgeleid, met de experimenten in overeenstemming zijn gebleken. Zou men ooit een experiment weten te bedenken dat met één der beide wetten in tegenspraak kwam, dan zou het hele trotse bouwwerk van de thermodynamica ineenstorten. Ook de in (I,2') ingevoerde absolute temperatuur T vindt op analoge manier haar rechtvaardiging; ze blijkt identiek te zijn met de gewone, met een gasthermometer gemeten, temperatuur.

De statistische definitie (I,10) resp. (I,12) van de entropie wordt gerechtvaardigd door het feit dat zij in alle tot nu toe onderzochte gevallen tot dezelfde resultaten blijkt te leiden als de thermodynamische definitie (I,2). Wij hebben dit slechts aan één voorbeeld gedemonstreerd, namelijk aan het voorbeeld van een ideaal gas, welks volume op isotherme wijze van V_1 tot V_2 toenam.

De vrije energie

Om de betekenis van het entropiebegrip uiteen te zetten, hebben wij in het voorgaande slechts de ideale gastoestand beschouwd, d.i. een toestand van de materie waarin de atomen geen aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen. In deze toestand correspondeert de evenwichtstoestand steeds met een ongeordende verdeling der verschillende atoomsoorten. Dit behoeft niet het geval te zijn indien er aantrekkende krachten tussen de atomen werken of wanneer de verdeling der atomen beïnvloed wordt door uitwendige krachten of velden. Oefenden in het besproken geval van de 100 biljartballen, de 50 witte ballen sterke aantrekkende krachten op elkaar uit (bijv. doordat er in elk een magneet was ingebouwd), dan zou men na een schudproef meestal een verdeling aantreffen waarbij het systeem in twee „phasen" gescheiden was, één uitsluitend witte en één uitsluitend rode ballen bevattend. Een ongeordende verdeling van de ballen komt nu met een toestand van grotere energie overeen. Blijkbaar kan dus het streven naar een maximale waarde van de entropie in bepaalde gevallen doorkruist worden door een ander streven, namelijk het streven naar een minimale waarde van de energie. Om hier een quantitatief verband te vinden, combineren we de formules (I,1) en (I,2') tot de formule

$$dU - TdS \leqslant dA, \quad \ldots\ldots \quad (I,17)$$

of, voor een constante waarde van T:

$$d(U - TS)_T \leqslant dA. \quad \ldots\ldots \quad (I,17a)$$

Blijft bij de toestandsverandering niet alleen de temperatuur, maar ook het volume constant (en bovendien elke andere parameter waarvan de verandering aanleiding kan geven tot het verrichten van uitwendige arbeid), dan is $dA = 0$, waardoor (I,17a) voor een irreversibel proces overgaat in

$$d(U - TS)_{T,V} < 0. \quad \ldots\ldots \quad (I,18)$$

Hebben we dus niet te maken met een geïsoleerd systeem, maar met een systeem waarvan de temperatuur T en het volume V constant worden gehouden, dan treedt in de plaats van het „streven van de entropie naar een maximum" een ander streven, namelijk dat van de functie $U - TS$ naar een minimum. Men noemt deze toestandsfunctie de vrije energie van Helmholtz of vrije energie bij constant volume en geeft ze aan met het symbool F.

Worden niet de temperatuur en het volume, maar de temperatuur en de druk constant gehouden, dan wordt zelfs bij een irreversibel verloop van het proces toch enige arbeid, nl. de volume-arbeid $-dA = p\,dV$ (waarin p ditmaal niet de inwendige, maar de uitwendige druk is), door het systeem geleverd en men ziet onmiddellijk via (I,17a) in, dat nu een andere toestandsfunctie, nl. de functie $U - TS + pV$, naar een minimale waarde streeft. Men noemt deze functie de vrije energie van Gibbs, maar ook vrije energie bij constante druk, vrije enthalpie, of thermodynamische potentiaal. Ze wordt gewoonlijk aangeduid met het symbool G. We hebben dus voor irreversibele processen, al naar gelang de nevenvoorwaarden, de twee relaties

$$(dF)_{T,V} < 0 \quad \text{en} \quad (dG)_{T,p} < 0. \quad \ldots \quad (I,19)$$

Ten slotte houdt formule (I,17) voor een irreversibel verloop van de toestandsverandering nog de relaties

$$(dU)_{S,V} < 0 \quad \text{en} \quad (dS)_{U,V} > 0 \quad \ldots \quad (I,20)$$

in, indien ook hier, behalve het volume, weer alle andere parameters waarvan de verandering aanleiding kan geven tot het verrichten van uitwendige arbeid, constant worden gehouden.

De relaties (I,20) kunnen beschouwd worden als de mathematische formulering van de twee, in het begin van deze paragraaf aangeduide, tegen-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

gesteld gerichte tendenties. In de eerste relatie komt het streven van de energie naar een minimum, in de tweede het ons reeds bekende streven van de entropie naar een maximum tot uitdrukkking. Let men alleen op het laatste streven, dan zou men verwachten dat slechts zulke processen en reacties in de natuur optreden waarbij het aantal realiseringsmogelijkheden (de „wanorde") toeneemt. Kijkt men daarentegen alleen naar de energie, dan zou men slechts het optreden van zulke processen verwachten waarbij het omgekeerde het geval is, dwz. waarbij warmte vrijkomt en waarbij in het algemeen de graad van ordening toeneemt. Men moet dan ook voor het bepalen van de richting van de processen de vrije energie beschouwen, die de beide toestandsfuncties U en S bevat. Doet men dit, dan ziet men uit (I,18) dat bij lage temperaturen het streven naar een minimale energie en daarmee naar ordening, bij hoge temperaturen (hard schudden bij de biljartballenproef) het streven naar een maximale entropie en daarmee naar wanorde overheerst.

Inderdaad blijken de atomen en de moleculen bij lage temperaturen, onder invloed van hun aantrekkende krachten, de ordelijke periodieke stapelingen te vormen die wij als kristallen kennen. Bij hoge temperaturen daarentegen gaat alle materie ten slotte in de chaotische gastoestand over. Het hangt van de grootte van de aantrekkende krachten af in welk temperatuurgebied dit entropie-effect de overhand krijgt. In de gassen is veelal nog een zekere orde aanwezig in de vorm van ordelijke groepen van atomen (moleculen). Ook deze orde gaat bij steeds verder stijgende temperatuur verloren en op het oppervlak van de zon (temperatuur ca. 6000 °C) bestaat de materie nog slechts als een gasvormig mengsel van de atomen der verschillende elementen. Maar ook dit is nog geen complete chaos en als de temperatuur hoger en hoger stijgt, gaat ook de orde der electronenschillen door thermische ionisatie ten slotte geheel verloren. Bij enkele millioenen graden is de ionisatie volledig. Deze complete splitsing in kernen en electronen treedt op in het inwendige van onze zon en van talloze andere sterren. De enige orde die daar nog over is, is die der atoomkernen. Een volledige dissociatie van deze kernen in protonen en neutronen zou hogere temperaturen vereisen dan in de heetste sterren schijnen op te treden.

Nulpuntsentropie

Na deze korte afdwaling naar het gebied der zeer hoge temperaturen willen wij nu dat der extreem lage temperaturen in beschouwing nemen.

Volgens het warmtetheorema van Nernst daalt de entropie van alle systemen die in stabiel of metastabiel evenwicht verkeren bij het naderen tot het nulpunt van de absolute temperatuur tot nul. Dit betekent volgens formule (I,10) resp. (I,12) dat zij bij het absolute nulpunt slechts in één microtoestand optreden. In het beeld van de quantumtheorie is dit onmiddellijk begrijpelijk: alle deeltjes bevinden zich bij $T = 0$ in hun laagste quantumtoestand. In het schema van fig. 3 lopen alle hogere niveaus bij dalende temperatuur geleidelijk leeg, totdat ten slotte alle 25 deeltjes zich op het niveau ε_0 bevinden. Het theorema van Nernst zou echter *niet* opgaan, indien het laagste energieniveau met twee of meer quantumtoestanden correspondeerde, anders gezegd, indien dit niveau „ontaard" was. De deeltjes zouden dan in de evenwichtstoestand zelfs bij 0 °K gelijkmatig over deze toestanden verdeeld zijn. Het theorema van Nernst houdt dus de hypothese van het niet gedegenereerd zijn van het laagste energieniveau in.

Men kan in vele gevallen het theorema langs experimentele weg op zijn geldigheid toetsen. Een van de klassieke voorbeelden is de overgang van wit tin in grijs tin. Grijs tin is stabiel beneden 19 °C (292 °K), wit tin boven deze temperatuur. Doordat men wit tin tot de laagst bereikbare temperaturen kan onderkoelen, heeft men van beide modificaties de soortelijke warmte c_p bij lage temperaturen kunnen meten. Is het theorema van Nernst juist, dan kan men op grond van formule (I, 2) de entropie van wit tin bij 292 °K op twee wijzen vinden, enerzijds direct uit de c_p-metingen aan wit tin, anderzijds uit die aan grijs tin en uit de entropieverandering die bij de overgang van grijs in wit tin optreedt. Beide wegen zouden tot hetzelfde resultaat moeten leiden, dwz. er zou moeten gelden:

$$\int_0^{292} \frac{c_p(\mathrm{w})\mathrm{d}T}{T} = \int_0^{292} \frac{c_p(\mathrm{g})\mathrm{d}T}{T} + \frac{Q}{292}, \qquad (\mathrm{I},21)$$

waarin $c_p(\mathrm{w})$ en $c_p(\mathrm{g})$ de soortelijke warmten per gramatoom van wit en grijs tin zijn en waarin Q de overgangswarmte is, dwz. de hoeveelheid warmte die bij de isotherme en reversibele overgang van 1 gramatoom tin van de grijze in de witte modificatie wordt opgenomen. Inderdaad wordt binnen de grenzen van de experimentele nauwkeurigheid aan (I,21) voldaan. Helaas is de overgangswarmte Q niet zó nauwkeurig bekend dat men aan de overeenstemming zeer veel waarde kan toekennen. Overigens kan zelfs een volledige overeenstemming natuurlijk slechts bewijzen dat het entropieverschil tussen de beide modificaties bij 0 °K gelijk aan

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

nul is. Het warmtetheorema wordt dan ook in een iets voorzichtiger vorm vaak zo geformuleerd: bij het absolute nulpunt verdwijnen de entropieverschillen tussen toestanden van een systeem die in inwendig evenwicht verkeren. Deze formulering heeft echter dezelfde practische betekenis als die waarbij de afzonderlijke entropieën tot nul naderen, aangezien het nu mogelijk en zinvol wordt het nulpunt van de entropie van alle stoffen die in stabiel of metastabiel evenwicht verkeren, per definitie bij het absolute nulpunt van de temperatuur te leggen. Geldt bijv. voor elk chemische reactie $A + B \rightleftarrows AB$ dat de bij haar verloop optredende entropieverandering bij 0 °K gelijk aan nul is, dan is het logisch om zowel aan A en B als aan AB een nulpuntsentropie nul toe te kennen. Voor de energie is dit niet mogelijk, aangezien de extrapolaties naar het absolute nulpunt laten zien dat er geen sprake van is dat de reactiewarmten bij het absolute nulpunt verdwijnen.

Een grotere bewijskracht voor de geldigheid van het theorema van Nernst gaat uit van metingen aan gasvormige stoffen. Men kan met behulp van de statistische entropieformule $S = k \ln m$ (of $S = k \ln g$) voor vele gassen de entropie berekenen, gebruik makend van de uit spectra afgeleide kennis van de rotatie- en vibratietoestanden der gasmoleculen. Anderzijds kan men bij geldigheid van het theorema van Nernst de gasentropieën ook met behulp van de klassieke formule $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}/T$ berekenen, waarbij men gebruik maakt van de kennis van de soortelijke warmten c van deze stoffen in de vaste, de vloeibare en de gasvormige toestand, en van die der overgangswarmten, smeltwarmten en verdampingswarmten. Voor de entropie van een stof in de gasvormige toestand bij de temperatuur T kan men bij ontbreken van overgangspunten in de vaste toestand, direct schrijven:

$$S = \int_0^{T_s} \frac{c_{\mathrm{vast}}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{Q_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_v} \frac{c_{\mathrm{vloeib.}}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{Q_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T} \frac{c_{\mathrm{gas}}}{T}\,\mathrm{d}T,$$

waarin T_s en T_v de smelt- resp. de verdampingstemperatuur, en Q_s en Q_v de smelt- resp. de verdampingswarmte zijn.

Deze „calorimetrische entropie" wordt dus verkregen langs een weg waarbij we niets behoeven te weten van het bestaan van atomen, maar slechts van de resultaten van calorische metingen; de „statistische entropie" daarentegen langs een weg waarbij we niets behoeven te weten van het bestaan van de vloeibare en de vaste toestand. Het fraaie is dat beide wegen in het algemeen tot hetzelfde resultaat leiden, terwijl geconstateerde uitzonderingen op bevredigende wijze kunnen worden verklaard. Deze uitzonderingen zijn van tweeërlei aard. Sommige zijn slechts schijnbaar uitzonderingen en berusten daarop dat men bij het meten der soortelijke warmten niet tot voldoend lage temperatuur heeft doorgemeten, andere berusten op het uitblijven van de evenwichtsinstelling bij dalende temperatuur. Geen van beide soorten uitzonderingen is in strijd met het theorema van Nernst, dat slechts aanspraak op geldigheid maakt voor het absolute nulpunt van de temperatuur, en dan nog slechts voor systemen die in inwendig evenwicht verkeren.

De hierboven bedoelde schijnbare uitzonderingen op de regel van de overeenstemming tussen calorimetrische en statistische entropie treden op als het „laagste energieniveau" van de deeltjes bij nader onderzoek blijkt te bestaan uit een groep dicht bijeen gelegen energieniveaus met zo kleine onderlinge afstanden $\Delta\varepsilon$ dat ook bij de laagste meettemperatuur kT nog groot is ten opzichte van $\Delta\varepsilon$ [3]). In dat geval zijn de deeltjes zelfs bij die laagste meettemperatuur nog gelijkmatig over de bedoelde groep van niveaus verdeeld. In de soortelijke warmte zullen de met deze niveaus corresponderende toestanden zich dus niet manifesteren. Een geleidelijk leeglopen van de hogere niveaus van de groep zal pas bij temperaturen beginnen op te treden waarvoor kT van de orde van grootte van $\Delta\varepsilon$ is, en pas bij temperaturen waarvoor kT veel kleiner dan $\Delta\varepsilon$ is, zullen alle deeltjes zich op het laagste niveau ε_0 bevinden. Een dergelijke herverdeling over de beschouwde groep van niveaus zal zich uiten als een maximum in de kromme van de soortelijke warmte als functie van de temperatuur (zie *fig. 4*). Het niet vinden van een dergelijk maximum als gevolg van het niet doormeten tot voldoend lage temperatuur, leidt tot een te kleine waarde van de calorimetrische entropie.

Het vinden van een te kleine waarde van de calorimetrische entropie berustte in het bovenstaande op het extrapoleren van de soortelijke warmte vanaf een te hoge temperatuur. De oorzaak kan echter ook een andere zijn, namelijk het reeds eerder genoemde uitblijven van de evenwichtsinstelling. Een voorbeeld van een „ingevroren" verdeling van de moleculen over verschillende energetische toestanden, is vast koolmonoxyde, CO, bij lage temperatuur. Voor de calorimetrische entropie

[3]) De verdeling over de beschikbare energieniveaus wordt geheel bepaald door de verhouding $\Delta\varepsilon/kT$, waarin k de constante van Boltzmann is.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

heeft men een waarde gevonden die ongeveer een bedrag $R \ln 2 = k \ln 2^{N_s}$ cal/mol·graad kleiner is dan de uit het CO-spectrum afgeleide statistische entropie. Met dit tekort correspondeert een aantal

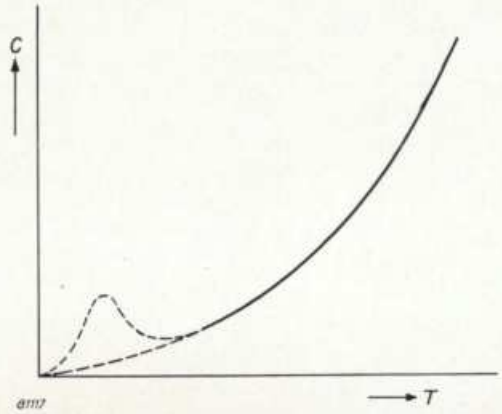

Fig. 4. De calorimetrische entropie kan worden berekend als men de soortelijke warmte c als functie van de temperatuur T kent. Men is gedwongen vanaf de laagste meettemperaturen tot aan het absolute nulpunt te extrapoleren. Hierbij loopt men het gevaar een beneden het meetgebied gelegen maximum in de kromme voor de soortelijke warmte over het hoofd te zien.

microtoestanden $m = 2^{N_s}$. Dit doet onmiddellijk aan twee orientatiemogelijkheden van de moleculen in het kristal denken. Men onderstelt dat de CO-moleculen zo'n klein electrisch moment hebben en zo tennaastebij symmetrisch zijn dat het kristalrooster geen sterke voorkeur heeft voor één der twee orientaties, CO of OC. De twee tegengestelde orientatierichtingen zouden daardoor tot aan de laagste meettemperatuur zonder regelmaat over de roosterplaatsen verdeeld zijn. Het is uiterst onwaarschijnlijk dat de voor de evenwichtsinstelling vereiste draaiing over een hoek van 180° in vast CO mogelijk is. Met andere woorden: het is niet te verwachten dat een uitbreiding van de metingen tot lagere temperaturen het verschil zal opheffen. Is deze onderstelling juist, dan wil het optreden van het verschil tussen de statistische en de calorimetrische entropie hier dus alleen zeggen dat het energieverschil tussen de twee CO-posities bij het stolpunt nog te klein is ten opzichte van kT_s om een bepaalde orientatie voor te schrijven.

Andere voorbeelden van systemen die een nulpuntsentropie bezitten doordat het inwendige evenwicht zich bij lage temperaturen niet instelt, zijn te vinden onder de talrijke ongeordende mengkristallen van metalen. Goede voorbeelden zijn ook de glazen, die als ingevroren vloeistoffen kunnen worden beschouwd.

Het theorema van Nernst kan niet uit de beide hoofdwetten worden afgeleid en wordt daarom ook wel „derde hoofdwet" genoemd.

In drie volgende artikelen zullen wij aan de hand van voorbeelden laten zien dat het entropiebegrip in zeer uiteenlopende gebieden van wetenschap en techniek een belangrijke rol speelt.

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publicaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvrage overdrukken.

2155: W. J. Oosterkamp: General considerations regarding the dosimetry of röntgen and gamma radiation. Addendum. (Appl. sci. Res. **B3**, 477-478, 1954, No. 6).

Aanvulling van het oorspronkelijke stuk onder dezelfde titel (Appl. sci. Res. **B3**, 100-118, 1953) om dit in overeenstemming te brengen met de nieuwste aanbevelingen der „International Commission on Radiological Units" (Kopenhagen, Juli 1953). O.a. worden de definities voor de nieuwe grootheid geabsorbeerde dosis en de eenheid van deze laatste grootheid, de rad (=100 erg/gram), vermeld.

2156: H. P. J. Wijn: Ferromagnetische resonantie en relaxatieverschijnselen (Ned. T. Natuurk. **20**, 45-53, 1954, No. 3).

Overzicht van enkele beschouwingen en resultaten die men reeds beschreven vindt in de artikelen besproken in de overzichten No. **2092** en No. **2128**.

2157: J. Volger: Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure (Physica **20**, 49-66, 1954, No. 1).

Polykristallijne stoffen van het type $La_{1-\delta}Sr_{\delta}MnO_3$ werden onderzocht. Het zijn ferromagnetische halfgeleiders die, wat betreft het electrische geleidingsvermogen, merkwaardige tweede-orde-effecten vertonen. De „magnetische" soortelijke warmte gedraagt zich in overeenstemming met de theorie van Weiss. Nieuwe gegevens werden verkregen betreffende de gelijkstroomweerstand, met inbegrip

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van die bij waterstoftemperatuur. Het door het magnetisme veroorzaakte deel van de weerstand is onafhankelijk van de onderlinge orientatie van magneetveld en stroom; het effect moet grotendeels worden toegeschreven aan draaiingen van de magnetisatievectoren in de Weiss-gebieden. De wisselstroomweerstand bleek in vele gevalllen sterk afhankelijk te zijn van de frequentie en van de spanning. Bij lage frequenties en lage spanning kwamen grote waarden van de diëlectrische constante voor den dag. In deze gevallen was ook de weerstandsverandering ten gevolge van het aanbrengen van een magnetisch veld afhankelijk van de frequentie en van de spanning. Deze effecten wijzen op het bestaan van een overgangsweerstand tussen de korrels in deze keramische halfgeleiders. Er wordt een fenomenologische analyse gegeven, die van belang kan zijn voor het probleem van magnetische beïnvloeding van de weerstand bij ferromagnetica in het algemeen. Het Seebeck-effect is in grote trekken in overeenstemming met de fundamentele begrippen over de electrische geleiding in halfgeleiders. Uit het Hall-effect kon niets geconcludeerd worden, behalve dat de electronenbewegelijkheid zeer gering is.

R 216: F. van der Maesen, P. Penning en A. van Wieringen: On the thermal conversion of germanium (Philips Res. Rep. **8**, 241-244, 1953, No. 4).

Beschrijving van proeven over de omzetting van germanium van type *n* in type *p* door warmtebehandeling bij 800 °C. Het blijkt dat de omzetting te danken is aan de aanwezigheid van onzuiverheden op het oppervlak. Deze diffunderen naar binnen en gedragen zich als acceptors. Indien het oppervlak schoon is, heeft de omzetting niet plaats. Ruwheid heeft geen invloed op de omzetting. Germanium type *n* dat aan het oppervlak met koper is verontreinigd, gaat bij 800 °C gemakkelijk in type *p* over. Nadat het koper door een warmtebehandeling bij 500 °C onwerkzaam is gemaakt, blijft dit in de een of andere vorm door het gehele materiaal verdeeld, zoals blijkt uit de zeer snelle omzetting wanneer opnieuw tot 800 °C wordt verhit. Deze gaat dan niet van het oppervlak uit, maar vindt gelijktijdig plaats door de gehele germaniummassa heen. Ook nikkel blijkt als acceptor te kunnen fungeren.

R 217: W. K. Westmijze: Studies on magnetic recording, III (Philips Res. Rep. **8**, 245-269, 1953, No. 4).

Vervolg van Nos. **R 213** en **R 214**. In dit deel worden methodes besproken waarbij gestreefd wordt naar exacte evenredigheid tussen de geregistreerde magnetisatie en de signaalamplitude. Bijzondere aandacht wordt gewijd aan de methode met zg. hoogfrequente bijstroom en aan de samenhang die bestaat tussen deze methode van magnetisering en de ideale magnetisatie. Deze discussie is gebaseerd op magnetische metingen in homogene velden. De gunstige werking van de bijstroom wordt met behulp van een eenvoudig magnetisch model nader toegelicht.

Hierna wordt het magnetische veld berekend van een band waarop een sinusoidaal signaal is vastgelegd, en tevens de flux die door een dergelijke band in de weergeefkop wordt opgewekt. Longitudinale en transversale magnetisatie veroorzaken alleen dezelfde flux in het limietgeval, $\mu_r = 1$.

R 218: J. L. Meijering: Interface area, edge length and number of vertices in crystal aggregates with random nucleation (Philips Res. Rep. **8**, 270-290, 1953, No. 4).

Het oppervlak van de kristalgrenzen, de lengte van de ribben en het aantal zijvlakken, ribben en hoekpunten in een aggregaat dat uit een groot aantal kristallen bestaat, worden berekend, uitgaande van twee modellen. In het eerste, het zg. cellenmodel, laat men de kristallen tegelijk isotroop groeien, uitgaande van op willekeurige wijze verdeelde kiemen. In het tweede model (volgens Johnson en Mehl) verschijnen de kiemen op verschillende tijdstippen terwijl per tijdseenheid steeds evenveel kiemen ontstaan. Analoge berekeningen worden gemaakt voor vlakke doorsneden door de modellen en voor tweedimensionale aggregaten. Voor het eendimensionale geval wordt een verdeling van de kristalgrootten berekend. Uit het resultaat kan worden afgeleid dat in het cellenmodel de kristallen minder gelijkassig zijn dan in het model van Johnson en Mehl.

R 219: A. H. Boerdijk: The value of the constant in Wien's displacement law (Philips Res. Rep. **8**, 291-303, 1953, No. 4).

Aangetoond wordt dat de gebruikelijke definitie van de monochromatische intensiteit I_λ, nl. als energie uitgestraald per eenheid van golflengtegebied, een element van willekeur bevat. Andere definities worden bekeken, gebaseerd op een logarithmische golflengteschaal (I_r) en op een frequentieschaal (I_ν). De maxima van I liggen in de drie gevallen op verschillende plaatsen in het spectrum. Voor alle drie gevallen geldt de verschuivingswet van Wien, maar telkens met een andere constante. Er worden argumenten naar voren gebracht om de voorkeur te geven aan I_r met als constante 0,3668 cm °K.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

R 220 en **R 221** : F. C. Romeijn: Physical and crystallographical properties of some spinels (Philips Res. Rep. **8**, 304-342, 1953, No. 4).

Uit röntgenmetingen bij enkelvoudige en samengestelde spinellen worden wetmatigheden afgeleid voor de verdeling der ionen en de roosterafstanden. Deze wetmatigheden kunnen worden afgeleid eensdeels uit algemene beschouwingen (Madelungpotentiaal, ionenstralen), en anderdeels door bovendien specifieke eigenschappen der ionen in aanmerking te nemen, die samenhangen met de rangschikking der electronen in het ion. Het theoretisch voorspelde verband tussen ionenverdeling en zuurstofionenparameters werd experimenteel bevestigd. Welke verdeling onstaat, wordt echter in laatste instantie bepaald door de individuele eigenschappen der ionen (afmeting en bezetting der electronenbanen). Enkele physische eigenschappen der onderzochte verbindingen worden in verband gebracht met de ionenverdeling.

R 222: W. K. Westmijze: Studies on magnetic recording IV (Philips Res. Rep. **8**, 343-366, 1953, No. 5).

Vervolg van **R 213**, **R 214**, en **R 217**. In dit deel worden de theoretische uitkomsten vergeleken met het experiment. Bijzondere aandacht wordt geschonken aan het verband tussen weergeefspanning en bijstroom, aan de distorsie als functie van signaal- en bijstroom, en aan de weergeefspanning als functie van de frequentie.

Ten slotte wordt de verandering besproken die het registrogram ondergaat als dit lange tijd wordt bewaard, in het bijzonder de verandering van de magnetisatie onder invloed van zwakke magnetische velden afkomstig uit aangrenzende lagen van de band. Metingen van dit zg. printeffect worden vergeleken met de magnetische nawerking ten gevolge van de Brown-beweging. Op deze wijze kan men verklaren dat het printeffect evenredig is met log t.

R 223: H. van de Weg: Quantizing noise of a single integration delta modulation system with an N-digit code (Philips Res. Rep. **8**, 367-385, 1953, No. 5).

Het deltamodulatiesysteem (ΔM-systeem) wordt vergeleken met het impulscodemodulatiesysteem (PCM), wat betreft de vereiste bandbreedte ter verkrijging van een gegeven signaal-ruisverhouding. Daartoe wordt de quantiseringsruis berekend voor een ΔM-systeem met enkele integratie. Ook wordt rekening gehouden met de mogelijkheid het verschil tussen het oorspronkelijke signaal en de benadering te coderen in een binair codesysteem met meer cijfers. Op voorbeeld van Bennett wordt voor het informatiesignaal een ruisfunctie gekozen. De gemiddelde spectra van de quantiseringsruis zijn dan regelmatige functies van de frequentie. Doordat in het ΔM-systeem het signaal niet begrensd is in amplitude doch in helling, hangt de signaal-ruisverhouding op andere wijze af van het frequentiespectrum dan in het geval van PCM. Het blijkt dat voor het overbrengen van spraak het ΔM-systeem voordelen biedt boven PCM bij dezelfde impulsfrequentie en hetzelfde aantal cijfers. Er wordt een analytische uitdrukking afgeleid voor het signaal-ruisspectrum die geldig is voor een willekeurig informatiesignaal.

R 224: P. Zalm en H. A. Klasens: A new 6100-Å band in zinc orthosilicate activated with manganese (Philips Res. Rep. **8**, 386-392, 1953, No. 5).

Als zinksilicaat bij lage temperatuur (820 °C) wordt gegloeid met mangaannitraat en ammoniumphosphaat, ontstaat een luminofoor die, behalve de normale mangaanemissieband bij 5250 Å, een emissieband vertoont bij 6100 Å. De eigenschappen van deze emissieband worden besproken en vergeleken met die van analoge banden in andere met mangaan geactiveerde zinksilicaten.

R 225: A. Bril, H. A. Klasens en P. Zalm: A new method to determine short decay times of phosphors excited with ultraviolet light (Philips Res. Rep. **8**, 393-396, 1953, No. 5).

Beschrijving van een nieuwe methode voor het bepalen van de nalichttijd van fosforen. De bestraling geschiedt door middel van een kathodestraalbuis met een ultraviolet emitterend scherm met zeer korte nalichttijd, waarvan de emissie periodiek wordt onderdrukt. De nalichttijd van met antimoon geactiveerde halofosfaten bleek $5 \cdot 10^{-6}$ seconde te zijn.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!